

**В. А. МУНЦ
Е. Ю. ПАВЛЮК**

ГОРЕНИЕ И ГАЗИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ТОПЛИВ

Учебное пособие

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б. Н. Ельцина

В. А. Мунц, Е. Ю. Павлюк

Горение и газификация органических топлив

Учебное пособие

Рекомендовано методическим советом
Уральского федерального университета
для студентов вуза, обучающихся
по направлению подготовки магистров
13.04.01 — Теплоэнергетика и теплотехника

Екатеринбург
Издательство Уральского университета
2019

УДК 662.61/62(075.8)
ББК 35.512я73+35.513.2я73
М90

Рецензенты: директор по науке и технике ОАО «ВНИИМТ»,
д-р техн. наук *Г. М. Дружинин*; завкафедрой энергетики УГЛТУ, проф.,
д-р техн. наук *С. М. Шанчуров*

Научный редактор — проф., д-р техн. наук *А. М. Дубинин*

Мунц, В. А.

М90 Горение и газификация органических топлив : учеб. пособие / В. А. Мунц, Е. Ю. Павлюк. — Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2019. — 148 с.
ISBN 978-5-7996-2635-8

Изложены основные понятия по теории газификации твердого топлива и горению органических топлив. Рассмотрены основные законы химической конверсии метана. Приведены зависимости для расчета процессов газификации.

Для студентов, обучающихся в магистратуре по направлению 13.04.01 «Теплоэнергетика и теплотехника».

Библиогр.: 12 назв. Табл. 7. Рис. 50.

УДК 662.61/62(075.8)
ББК 35.512я73+35.513.2я73

ISBN 978-5-7996-2635-8

© Уральский федеральный
университет, 2019

1. Топливо, материальный баланс процессов горения, энтальпия продуктов сгорания

1.1. Состав топлива

Органическая часть твердых и жидких топлив состоит из большого количества сложных химических соединений, образованных пятью химическими элементами: углерод (С), водород (Н), сера (S), кислород (О) и азот (N). Кроме того, топливо содержит минеральные примеси (А), которые превращаются при сжигании в золу и влагу (W). Поэтому химический состав твердых и жидких топлив определяется не по количеству химических соединений, а по суммарной массе химических элементов в топливе в процентах на один килограмм, т. е. по элементному составу топлива.

Горючими элементами топлива являются углерод, водород, сера. Углерод является основным горючим элементом топлива, имеет высокую теплоту сгорания (34,4 МДж/кг) и составляет большую часть горючей массы топлива. Водород также имеет высокую теплоту сгорания (120,5 МДж/кг), но его содержание в топливе невелико (2–4 % в твердом и 10–11 % в жидком). Сера имеет невысокую теплоту сгорания (9,3 МДж/кг), ее содержание в топливе невелико (0,3–0,5 %), поэтому она не представляет ценности как горючий элемент. Но поскольку при сжигании топлива образуется диоксид серы, серни-

стоить топлива является важной характеристикой. В твердом топливе сера присутствует в органическом виде S_{op} , в составе горючих минеральных веществ (пиритная $S_{п}$ или колчеданная сера FeS_2 , CuS), в составе негорючих минеральных веществ (сульфатная сера $S_{сфт}$). Общее содержание серы в топливе $S_{об}$ складывается из трех составляющих:

$$S_{об} = S_{op} + S_{п} + S_{сфт}.$$

Сумма двух первых слагаемых определяет содержание в топливе горючей серы:

$$S_r = S_{op} + S_{п}.$$

Различают пять основных состояний топлива. Рабочее состояние топлива (верхний индекс r (r)) — это состояние топлива с таким содержанием влаги и зольностью, с которым оно добывается, отгружается или используется:

$$C^p + H^p + S^p + O^p + N^p + A^p + W^p = 100 \% . \quad (1.1)$$

Аналитическое состояние топлива (верхний индекс a (a)) — состояние топлива, характеризующееся подготовкой пробы. Подготовка предусматривает размол до размеров частиц 0,2 мм и приведение в равновесие с условиями лабораторного помещения:

$$C^a + H^a + S^a + O^a + N^a + A^a + W^a = 100 \% . \quad (1.2)$$

Сухое состояние топлива (верхний индекс s (d)) — состояние топлива без содержания общей влаги (кроме гидратной):

$$C^c + H^c + S^c + O^c + N^c + A^c = 100 \% . \quad (1.3)$$

Горючее (условное сухое беззольное) состояние топлива (верхний индекс $г$ (daf)) — условное состояние топлива, не содержащего общей влаги и золы:

$$C^r + H^r + S^r + O^r + N^r = 100 \% . \quad (1.4)$$

Органическое состояние топлива (верхний индекс o (o)) — условное состояние топлива без содержания влаги и минеральной массы:

$$C^o + H^o + S_{op}^o + O^o + N^o = 100 \% . \quad (1.5)$$

Для получения коэффициента пересчета состава топлива, например из горючего состояния в рабочее, необходимо сделать следующие

преобразования. Запишем уравнение для рабочего состояния в следующем виде, %:

$$C^p + H^p + S^p + O^p + N^p = 100 - A^p - W^p, \quad (1.6)$$

и разделим выражение (1.6) на (1.4). В результате получим соотношение

$$C^p + H^p + S^p + O^p + N^p = (C^r + H^r + S^r + O^r + N^r) \frac{100 - A^p - W^p}{100}. \quad (1.7)$$

Таким образом, для каждого элемента, например для углерода, справедливо соотношение

$$C^p = C^r \frac{100 - A^p - W^p}{100}, \%. \quad (1.8)$$

Аналогичным образом определяются коэффициенты пересчета для любых других состояний

В отличие от твердого и жидкого топлива газообразное топливо представляет собой механическую смесь горючих и негорючих газов, поэтому его состав задается в объемных процентах.

1.2. Теплота сгорания топлива

Теплота сгорания характеризует энергетическую ценность топлива и представляет собой количество тепловой энергии, выделяющейся в ходе химических реакций окисления горючих элементов газообразным кислородом. Различают высшую и низшую теплоту сгорания. *Высшей теплотой сгорания* Q_v топлива называется количество теплоты, выделяющееся при полном сгорании 1 кг твердого или жидкого топлива (1 м³ газообразного топлива) при условии конденсации водяных паров и охлаждении всех продуктов сгорания до 0 °С. *Низшая теплота сгорания* Q_n отличается от высшей на величину теплоты испарения влаги топлива и влаги, образующейся при горении водорода. При сжигании топлива в энергетических установках температура уходящих газов превышает 100 °С, влага, содержащаяся в продуктах сгорания, остается в парообразном состоянии и теплота испарения теряется. Количество водяного пара (кг) в продуктах сгорания, которое приходится на 1 кг топлива, представляет собой сумму количества влаги, содержащейся в исходном топливе

$W^p/100$ и образовавшейся при окислении водорода топлива $9H^p/100$ ($H_2 + 0,5O_2 = H_2O$); из одного килограмма водорода образуется 9 кг влаги. Удельная теплота конденсации водяного пара в нормальных физических условиях составляет 2500 кДж/кг. В итоге теплота конденсации водяных паров, образовавшихся из 1 кг топлива, составляет, кДж/кг:

$$Q_w = 2500 \cdot \left(\frac{W^p}{100} + \frac{9H^p}{100} \right) = 25 \cdot (W^p + 9H^p). \quad (1.9)$$

Тогда взаимосвязь высшей и низшей теплоты сгорания имеет вид, кДж/кг:

$$Q_H^p = Q_B^p - 25(W^p + 9H^p). \quad (1.10)$$

Наиболее надежным способом определения теплоты сгорания является ее экспериментальное измерение на специальных установках — калориметрах (СТ СЭВ 1463—78). Сущность метода заключается в том, что навеску топлива сжигают в атмосфере сжатого кислорода в герметически закрытом металлическом сосуде — калориметрической бомбе, которую погружают в определенный объем воды. Количество теплоты, выделяющееся при сгорании этого топлива, определяют по повышению температуры этой воды.

Тепловой эффект, измеряемый с помощью калориметра, соответствует высшей теплоте сгорания, так как образующийся при горении в бомбе водяной пар конденсируется. Однако реальное значение Q_B не совпадает с измеренным, поэтому ему присвоено специальное обозначение Q_6^a — теплота сгорания аналитической пробы в бомбе. Отличие Q_6^a от Q_B^a обусловлено значительно завышенной концентрацией кислорода в бомбе, приводящей к несколько иному составу продуктов сгорания. Так, сера окисляется не до SO_2 , а до SO_3 , причем SO_3 растворяется в воде с дополнительным тепловым эффектом. Кроме того, происходит частичное окисление азота с образованием азотной кислоты.

При проведении теплотехнических расчетов нередко возникает необходимость оценки теплоты сгорания топлива по данным элементного состава. Метод определения теплоты сгорания по данным элементного состава топлива основан на использовании закона Гесса, согласно которому теплота прямого превращения топлива в продукты сгорания CO_2 , H_2O , SO_2 равна теплоте сгорания C , H_2 , S за выче-

том теплоты разложения исходных углеводородов топлива на простые вещества. В реальных топливах О, Н и С связаны между собой в очень сложные молекулы с различными энергиями связи. Поскольку на разрыв этих связей при сжигании затрачивается различное количество энергии, поэтому до сих пор ни одно из модельных представлений не позволило получить универсальной формулы, позволяющей рассчитывать теплоту сгорания любого топлива. Наиболее удачной, т. е. простой и точной, является формула Д. И. Менделеева с эмпирически подобранными коэффициентами для соответствующих горючих элементов, ккал/кг:

$$Q^r = 81C^r + 300H^r - 26(O^r - S^r). \quad (1.11)$$

Теплота сгорания твердого и жидкого топлива в рабочем состоянии рассчитывается так, кДж/кг:

$$Q_n^p = 339C^p + 1030H^p - 109(O^p - S^p) - 25W^p; \quad (1.12)$$

содержание элементов выражается в процентах.

Для газообразных топлив при точно известном их составе теплота сгорания 1 м³ сухого газа, МДж/м³, может быть достаточно точно подсчитана по формуле

$$Q_n^g = 0,01[10,8N_2 + 12,65CO + 35,85CH_4 + 63,8C_2H_6 + 91,3C_3H_8 + \dots + 23,4H_2S]. \quad (1.13)$$

Здесь содержание соответствующих газовых компонентов подставляют в процентах.

Топочные устройства одинаковой мощности могут потреблять существенно разные количества топлива, так как теплота сгорания у разных видов меняется в широких пределах. Для сравнения экономичности работы на различных видах топлива введено понятие условного топлива, имеющего теплоту сгорания $Q_y = 7000$ ккал/кг (29,33 МДж/кг). Тепловая мощность топочного устройства N связана с расходом B топлива и теплотой сгорания очевидным соотношением, МВт,

$$N = BQ_n^p. \quad (1.14)$$

Расход условного B_y топлива связан с расходом B натурального топлива соотношением

$$B_y = B(Q_n^p/Q_y).$$

1.3. Основные свойства твердого топлива: влага, минеральные примеси и выход летучих веществ

Влага

Вода в твердом топливе находится в виде капель, пленок, капиллярной влаги и молекул, адсорбированных на поверхности. Влага также может входить в состав минеральных соединений.

Для удобства определения влаги в угле, в соответствии с принятыми на практике методами анализа, общую влагу угля подразделяют на внешнюю и влагу воздушно-сухого топлива.

С точки зрения представления о видах влаги такое деление можно определить следующим образом. При высушивании угля на воздухе удаляется свободная влага с внешней поверхности частиц и капиллярная влага из открытых трещин и пор. В воздушно-сухом угле остается адсорбционная и гидратная влага. Влага общая, кроме гидратной, удаляется при высушивании угля при $t = 105\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Определение общей влаги проводят двухступенчатым методом по ГОСТ 27314–87. Общую влагу $W_{\text{об}}$ рассчитывают как сумму внешней влаги $W_{\text{вн}}$ и влаги воздушно-сухого топлива W_{h} .

Первую ступень — определение внешней влаги — проводят сушкой навески угля до постоянной массы при комнатной температуре или в сушильных шкафах при $t = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ для бурых и при $t = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ для каменных углей и горючих сланцев.

Вторая ступень — определение влаги воздушно-сухого топлива — проводится из пробы, доведенной до воздушно-сухого состояния при определении внешней влаги и затем измельченной до размеров лабораторной пробы (крупность частиц менее 3 мм). Влагу воздушно-сухого топлива определяют высушиванием при $105\text{--}110\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 3–4 часов либо ускоренным методом высушивания при температуре $(160 \pm 5)^{\circ}\text{C}$ (время сушки 5–10 минут).

При расчете внешней влаги $W_{\text{вн}}$ убыль массы относят к навеске исходного влажного топлива, а при расчете W_{h} — к навеске воздушно-сухого. Для того чтобы иметь возможность сложить эти величины, необходимо отнести их к одинаковому состоянию топлива — исходному влажному топливу. Если принять массу исходного влажного топлива за 100 %, а массу воздушно-сухого топлива за $(100 - W_{\text{вн}})$, то для пересчета содержания влаги воздушно-сухого топлива содержание влаги

в исходном угле надо умножить W_h на коэффициент $(100 - W_{вн})/100$. Отсюда найдем содержание общей влаги, %, по формуле

$$W_{об} = W_{вн} + W_h (100 - W_{вн}) / 100. \quad (1.15)$$

Наличие в топливе влаги неблагоприятно отражается на его основных технологических характеристиках: снижает теплоту сгорания, увеличивает объем продуктов сгорания, что приводит к снижению КПД топочных устройств.

Изменение теплоты сгорания твердого топлива при изменении его влажности от W_1^p до W_2^p может быть рассчитано по выражению, кДж/кг,

$$Q_2^p = Q_1^p \frac{100 - W_2^p}{100 - W_1^p} - 25(W_2^p - W_1^p). \quad (1.16)$$

Увеличение влажности топлива ведет к снижению подвижности его частиц вплоть до полной потери сыпучести. Влага, соответствующая такому состоянию, при котором топливо лишается сыпучести, называется влагой сыпучести. Для большинства топлив влага сыпучести всего на несколько процентов превышает рабочую.

Наибольшее содержание влаги в топливе, при котором еще не происходит его смерзание при отрицательных температурах, характеризуется влагой смерзания, которая обычно меньше рабочей. Влага смерзания уменьшается при снижении выхода летучих и зольности. На практике нашли применение следующие способы борьбы со смерзанием: обжиг (путем отстаивания, нагревания и центрифугирования), вымораживание с перелопачиванием, добавка несмерзающихся материалов, обмасливание нефтепродуктами, разгрузка с применением устройств для дробления, обогрева бункеров, разогрев в вагонах.

Минеральные примеси твердого топлива

Присутствие в твердых топливах минеральных компонентов обусловлено следующими причинами: наличие минеральных органических веществ в исходном органическом материале, накопление в залежи вместе с органическим материалом минеральных веществ, заносимых водой и ветром, попаданием в топливо минералов из окружающих горных пород при разработке месторождения. Доля их зависит от геологии пласта и способа его разработки. С увеличением механизации добычи эта доля минеральных примесей значительно возрастает.

Примеси твердого топлива образованы большим числом различных минеральных веществ, главными из которых обычно являются алюмосиликаты ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), кремнезем (SiO_2), карбонаты (CaCO_3 , MgCO_3 , FeCO_3), сульфиды (FeS_2 , CaS), сульфаты (CaSO_4 , MgSO_4), соли щелочных металлов (NaCl , KCl). Помимо перечисленных основных компонентов в минеральных примесях твердого топлива присутствуют часто в повышенных концентрациях соединения многих редких элементов: платины, палладия, никеля, кобальта, германия, урана и др.

Зольность угля — это масса золы, определяемая в установленных условиях, отнесенная к единице массы угля и выраженная в процентах. Стандартный метод определения зольности углей (ГОСТ 11022–75, СТ СЭВ 1461–78) заключается в полном сжигании навески топлива (озолении), прокаливании зольного остатка до постоянной массы при $(815 \pm 15)^\circ\text{C}$ и определении массы образовавшейся золы. Метод может выполняться по двум вариантам: медленное и ускоренное озоление. При медленном озолении зольный остаток прокаливают в течение 1 ч при анализе бурых углей и горючих сланцев и 1,5 ч при анализе каменных углей и антрацитов. Сущность ускоренного озоления заключается в постепенном продвижении лодочек с навесками в нагретую до $(815 \pm 15)^\circ\text{C}$ муфельную печь. Лодочки помещают на пластинку из жаропрочного материала, устанавливают на откинутую крышку муфеля и выдерживают в таком положении 3–5 мин. Затем пластинку продвигают внутрь муфеля со скоростью 2 см/мин, закрывают дверцу печи и прокаливают зольные остатки бурых углей и горючих сланцев 25 мин, каменных углей и антрацитов — 35 мин.

Шлакование котла — прогрессирующее накопление в топке и газоходах отложений очаговых остатков, сопровождающееся упрочнением этих отложений. Интенсивность шлакования во многом зависит от состава и свойств минеральной части топлива. Накопление шлаковых отложений начинается с появления на поверхности так называемого первичного слоя, в образовании которого важное место занимает конденсация паров легколетучих компонентов минеральной части топлива — главным образом оксидов (K_2O , Na_2O) и хлоридов (NaCl , KCl) щелочных металлов. На поверхности первичного слоя происходит рост рыхлого вторичного слоя отложений, температура поверхности которого быстро увеличивается и может превысить температуру появления жидкой фазы, что ускоряет рост толщины слоя.

1.3.1. Выход летучих веществ

При нагревании твердого топлива до высоких температур происходит разложение углеводородов (в основном кислородсодержащих молекул) с образованием газообразных продуктов (CO , H_2 , CH_4 , CO_2 и др.), получивших название «летучие вещества». Выход летучих веществ из твердого топлива происходит в интервале температур 110–1100 °С. После удаления летучих веществ из зоны нагрева остается твердый остаток, называемый коксовым остатком.

Выход летучих веществ в горючем состоянии «г» является одним из классификационных параметров каменных углей и антрацитов. Выход летучих веществ и характеристики нелетучего остатка позволяют оценить пригодность углей для коксования, а также предугадать поведение топлива в технологических процессах переработки и предложить рациональные способы сжигания.

Выход летучих веществ зависит, главным образом, от температуры нагрева пробы и увеличивается с повышением температуры в результате более глубокого разложения топлива. Известно, что основная масса летучих веществ образуется при нагреве угля до 800–850 °С. При дальнейшем повышении температуры выход летучих веществ увеличивается незначительно.

Выделение основной массы летучих веществ заканчивается через 6–7 мин нагрева при 850 °С. Дополнительная выдержка при этой температуре незначительно увеличивает выход летучих веществ. На выход летучих веществ значительно влияет скорость прогрева частиц угля.

Сущность стандартного метода определения выхода летучих веществ (ГОСТ 6382–80, СТ СЭВ 2033–79) заключается в нагревании навески аналитической пробы топлива массой 1 г без доступа воздуха при $t = (850 \pm 10)$ °С в течение 7 мин. Выход летучих веществ определяется в зависимости от потери массы исходной навески с учетом содержания влаги в топливе.

1.4. Жидкое топливо

Основным видом жидкого энергетического топлива является мазут, получаемый в процессе переработки нефти. Мазуты получают на нефтеперерабатывающих заводах одновременно с производством

других продуктов (моторных топлив, масел и др.). В зависимости от условий различают неглубокую переработку нефти (разгонку) и глубокую (крекинг). При разгонке нефть разделяется на узкие фракции по температурам их выкипания без разрушения молекулярной структуры, а при крекинге достигается разрушение молекул исходных углеводородов с образованием новых соединений. Наряду с легкими продуктами при крекинге нефтяных фракций образуются более сложные и тяжелые жидкие углеводороды — гудрон и полугудрон, а также твердые вещества высокой степени науглероженности.

Мазут, получаемый при неглубокой переработке нефти, называют прямогонным, при глубокой переработке нефти — крекинг-мазutom.

В соответствии с ГОСТ 10585–75 установлены следующие марки мазутов: флотский Φ 5 и Φ 12; топочный М 40 и М 100. Марка мазута характеризует максимальное значение условной вязкости при температуре 50 °С. Флотские мазуты относятся к категории легких топлив, топочный мазут марки М 40 — к категории средних топлив, топочный мазут марки 100 — к категории тяжелых топлив.

В пределах марок топочные мазуты подразделяются на три сорта в зависимости от содержания серы: малосернистые ($S^p \leq 0,5\%$), сернистые ($S^p = 0,5–2,0\%$) и высокосернистые ($S^p = 2,5–3,5\%$). Для мазута, получаемого при переработке высокосернистой нефти, допускается содержание серы не более 4,3 %.

Соединения, образующие мазут, состоят из пяти основных элементов: углерода, водорода, серы, кислорода и азота. Элементный состав горючей массы зависит от состава исходной нефти и глубины ее переработки. Минеральные примеси в мазутах представляют собой в основном соли щелочных металлов, а также продукты коррозии резервуаров. Зольность топочных мазутов весьма незначительна и обычно не превышает 0,1 %. Содержание воды в мазутах колеблется в пределах от 0,5–1 % до 3–5 %, а в отдельных случаях и выше. Значительное обводнение мазута происходит при разогреве острым паром в период слива. При сжигании обводненных мазутов возрастают: аэродинамическое сопротивление и расход энергии на собственные нужды электростанции; уменьшаются: теоретическая температура горения и теплоотдача в топке, вследствие чего снижается КПД парогенератора. Кроме того, влага усложняет эксплуатацию мазутного хозяйства и может привести к расстройству режима горения мазута из-за возможного образования водяных пробок, прерывающих равномерную подачу топлива к форсункам.

Одной из важнейших характеристик мазута является его вязкость, в связи с чем она положена в основу маркировки мазута. Ею определяются способы и длительность сливных и наливных операций, условия транспортировки топлива и эффективность работы форсунок. Под условной вязкостью понимают отношение времени непрерывного истечения 200 мл продукта при определенной температуре (50 °С) ко времени истечения дистиллированной воды при 20 °С.

Вязкость мазутов зависит от температуры, давления и предварительной термообработки. Вязкость мазута с увеличением температуры сильно уменьшается. Причем для обеспечения необходимой вязкости температура подогрева высоковязких и маловязких сернистых мазутов отличается несущественно. Например, для мазутов М 40 и М 100 в случае, если необходимо получить одинаковую вязкость перед механической форсункой (3,5 °ВУ), разница в подогреве должна составлять всего 20 °С (104 и 124 °С).

С ростом давления вязкость мазута повышается, при этом чем сложнее молекулярное строение компонентов мазута, тем большее влияние оказывает давление на вязкость. Предварительная термообработка мазутов меняет их вязкостные свойства. Связано это с присутствием в мазутах углеводородов, образующих при относительно низких температурах более или менее жесткие структуры.

Для определения плотности мазутов обычно пользуются относительной плотностью (по отношению к плотности воды при температуре 20 °С), которая составляет $\rho_{20} = 0,95\text{--}1,06$ и с повышением температуры уменьшается. Плотность в сочетании с вязкостью определяет условия отстаивания воды из мазутов и осаждения механических примесей. При малой плотности мазута отстаивание от воды протекает сравнительно быстро и не превышает 100–200 ч. При относительной плотности около 1,05 мазут располагается в резервуарах под слоем воды и отстаивание от воды становится практически невозможным.

Мазут перед сжиганием необходимо подготовить, т. е. удалить механические примеси, повысить давление мазута и подогреть, для снижения потерь давления при транспортировке по трубопроводам и обеспечения тонкого распыливания. Температура в баках поддерживается на уровне 60–80 °С за счет циркуляционного подогрева.

Типовой является двухступенчатая схема подачи топлива, предусматривающая двухступенчатое повышение давления.

Очистка мазута от твердых фракций происходит сначала в фильтрах грубой очистки с размером ячеек $1,5 \times 1,5 \text{ мм}^2$, а затем в фильтрах тонкой очистки с ячейками $0,3\text{--}0,5 \text{ мм}$, установленных перед насосами второй ступени.

Теплота сгорания обезвоженного мазута колеблется в пределах от 39 до $41,5 \text{ МДж/кг}$ в зависимости от его состава. Теплота сгорания горючей массы мазута зависит от соотношения главных горючих элементов С, Н, а также от содержания S, О и N. Присутствие в составе мазута нефтяных смол и асфальтов снижает теплоту сгорания мазута. Теплота сгорания может быть подсчитана по формуле Д. И. Менделеева, погрешность расчета по которой не превышает 2 %.

За температуру вспышки мазута принимают температуру, при которой пары мазута в смеси с воздухом вспыхивают при контакте с открытым пламенем. Прямогонные мазуты имеют температуру вспышки в пределах $135\text{--}237 \text{ }^\circ\text{C}$. Температура вспышки парафинистых мазутов близка к $60 \text{ }^\circ\text{C}$. Во избежание пожара температура подогрева мазута в открытых системах должна быть ниже температуры вспышки.

Мазут как многокомпонентная смесь не имеет строго фиксированной температуры перехода из жидкого состояния в твердое. При уменьшении температуры происходит постоянное загустевание мазута. Согласно ГОСТ 8513—57 за температуру застывания принимают температуру, при которой он загустевает настолько, что в пробирке при ее наклоне под углом 45° остается неподвижным в течение одной минуты. Высокой температурой застывания характеризуются мазуты с большим содержанием парафинов. Температура застывания оказывает непосредственное влияние на выбор технологической схемы хранения мазута и его транспорта.

1.5. Газовое топливо

В качестве газового топлива в энергетике используется преимущественно природный газ. В значительно меньших масштабах, главным образом в промышленной энергетике, находят применение различные виды искусственных горючих газов.

Важнейшими для энергетических характеристиками газового топлива являются теплота сгорания, плотность, концентрационные пределы взрываемости газа в смеси с воздухом.

Плотность газа по отношению к плотности воздуха определяет возможность скопления газа в верхней или нижней части помещений или установок. Плотность природного газа в нормальных условиях составляет $0,74 \text{ кг/м}^3$. Концентрационные пределы взрываемости смесей газового топлива с воздухом характеризуют диапазон концентраций, в пределах которых эти смеси способны взрываться при наличии источника зажигания. Для природного газа в смеси с воздухом концентрационные пределы взрываемости составляют 5–15 %. Концентрационные пределы взрываемости могут быть расширены за счет предварительного подогрева воздуха либо газа.

Природным газовым топливом являются газовые смеси, добываемые из земных недр и состоящие в основном из метана и его гомологов. Соотношение между метаном и остальными углеводородами зависит от характера месторождения. Попутный газ получают при разработке нефтяных месторождений в процессе десорбции растворенных в нефти газов. Для месторождений восточных районов России выход попутного газа составляет $50\text{--}60 \text{ м}^3$ на 1 тонну добываемой нефти. Для попутного газа характерно наибольшее (до 50 %) содержание высших углеводородов по сравнению с другими видами газового природного топлива.

Газ газоконденсатных месторождений помимо метана содержит до 10 % высших углеводородов, главным образом пропана и бутана. Газ чисто газовых месторождений состоит почти из одного метана; этан и пропан содержится в незначительных количествах. Балласт природного газа представлен преимущественно азотом и диоксидом углерода, в некоторых случаях в объемный состав входит до 1 % гелия.

Большинство газовых месторождений России дает топливо, практически не содержащее сернистых соединений. Исключением является Оренбургское месторождение, где в газе содержится 5–6 % сероводорода.

Перед подачей природного газового топлива в магистральные трубопроводы его подвергают переработке на специальных заводах, которая включает в себя очистку от сероводорода и диоксида углерода, извлечение высших углеводородов, осушку. Завершающая операция — одоризация (придание газу запаха) — осуществляется введением меркаптанов, которые позволяют легко обнаружить присутствие газа в воздухе. Применение природного газа чрезвычайно широко. Особенность использования — сложность хранения, хотя и существуют подземные

хранилища газа, которые используются для обеспечения постоянства расхода транспортируемого газа. Поэтому при использовании газообразного топлива всегда предусматривается резервное топливо — уголь или мазут.

Теплота сгорания природного газа находится в пределах $Q_p^H = 33\text{--}38$ МДж/м³, и она тем ниже, чем меньше высших углеводородов содержится в газе.

Искусственным газовым топливом являются горючие газы, получаемые в разнообразных технологических процессах: в металлургии, при переработке нефти, при переработке твердых горючих ископаемых. В некоторых случаях горючий газ является побочным продуктом основного производства.

В доменном производстве на каждую тонну выплавленного чугуна образуется около 2200—3000 м³ доменного газа с теплотой сгорания $Q_p^H = 3,5\text{--}4$ МДж/м³, содержащего 25—30 % оксида углерода и 2—3 % водорода.

При производстве металлургического кокса на каждую тонну кокса получают ~ 300 м³ коксового газа с теплотой сгорания около 17—18 МДж/м³, содержащего $H_2 \approx 60\%$, $CO \approx 6\%$, $CH_4 \approx 25\%$.

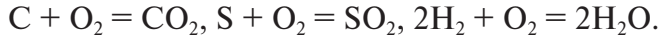
В двадцатых годах предыдущего столетия был отработан слоевой процесс воздушной газификации угля, что позволяло получать низкокалорийный газ, содержащий ~60 % N_2 , 30 % CO и 10 % CO_2 , имеющий теплоту сгорания около 4 МДж/м³.

Проблема получения синтетического жидкого топлива из углей решена в 60—70-х годах прошлого столетия. В ЮАР до 90-х годов XX в. работали два завода по облучению синтетического жидкого топлива (метанола) с предварительной парокислородной газификацией твердого топлива. Подача кислорода обеспечивала высокую температуру в топке и возможность проведения эндотермической реакции конверсии углерода водяным паром ($C + H_2O = CO + H_2$). В дальнейшем из продуктов парокислородной газификации на катализаторах синтезировали искусственное жидкое топливо — метанол ($CO + 2 H_2 = CH_3OH$).

1.6. Теоретически необходимое количество воздуха

Под теоретически необходимым понимают количество воздуха, которое требуется для полного окисления 1 кг твердого или жидкого либо 1 м³ газообразного топлива. При этом считают, что кислород топли-

ва затрачивается на окисление горючих элементов. Расход кислорода и количество образующихся продуктов сгорания вычисляют из стехиометрических уравнений реакций горения, записанных для каждого горючего составляющего, т.е. углерода, серы и водорода:



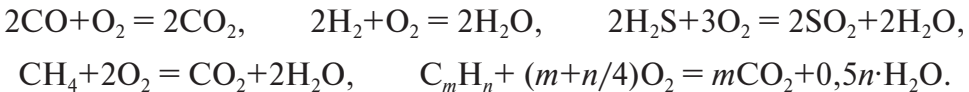
На один килограмм углерода требуется 32/12 килограмма кислорода, на 1 кг серы требуется 32/32 килограмма кислорода, на 1 кг водорода требуется 32/4 = 8 килограммов кислорода. Доля соответствующих горючих элементов в 1 килограмме твердого или жидкого топлива составляет соответственно: $\text{C}^p/100$, $\text{S}^p/100$, $\text{H}^p/100$, плотность кислорода в нормальных условиях $\rho_{\text{O}_2}^* = 32/22,4 = 1,429 \text{ кг/м}^3$. Тогда суммарный объем кислорода, необходимый для полного окисления горючих элементов топлива, составит, $\text{м}^3/\text{кг}$,

$$V_{\text{O}_2} = \frac{32}{12} \frac{\text{C}^p}{100\rho_{\text{O}_2}} + \frac{32}{32} \frac{\text{S}^p}{100\rho_{\text{O}_2}} + 8 \frac{\text{H}^p}{100\rho_{\text{O}_2}} - \frac{\text{O}^p}{100\rho_{\text{O}_2}}. \quad (1.17)$$

Учитывая, что в данном объеме воздуха содержится 21 % кислорода, и подставляя численное значение для плотности кислорода, в окончательном виде получим выражение для расчета теоретически необходимого количества воздуха при сжигании твердого или жидкого топлива в виде, $\text{м}^3/\text{кг}$,

$$V^0 = 0,0889(\text{C}^p + 0,375\text{S}^p) + 0,265\text{H}^p - 0,0333\text{O}^p. \quad (1.18)$$

Теоретически необходимый объем кислорода для окисления 1 м^3 газообразного топлива рассчитывают по стехиометрическим уравнениям реакций для газообразных компонентов топлива:



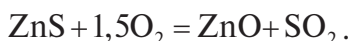
На окисление одного объема оксида углерода и водорода требуется по пол-объема кислорода, на окисление одного объема сероводорода требуется полтора объема кислорода, на окисление одного объема метана требуется два объема кислорода и, наконец, на окисление одного объема углеводорода состава C_mH_n требуется $(m+n/4)$ объемов кислорода. Переводя процентное содержание газообразных компонентов в доли и учитывая объемное содержание кислорода в воздухе ($1/100/0,21 = 0,0476$), получим выражение для расчета теоретиче-

ски необходимого объема воздуха для окисления 1 м³ газообразного топлива в виде, м³/м³,

$$V^0 = 0,0476 \left(0,5H_2 + 0,5CO + 1,5H_2S + 2CH_4 + \sum \left(m + \frac{n}{4} \right) C_m H_n - O_2 \right). \quad (1.19)$$

Для обеспечения полного выгорания топлива в топке воздух подают в количестве всегда несколько большем теоретически необходимого. Отношение действительно поданного количества воздуха V_B к теоретически необходимому V^0 называют *коэффициентом избытка воздуха* $\alpha = V_B / V^0$.

При расчетах окисления минерального сырья, например, обжиг цинкового концентрата, используется точно такой же подход. Пусть состав шихты задан содержанием сульфида цинка ZnS^p , содержанием влаги W^p и минеральными примесями A^p , не претерпевающими изменения с заметными тепловыделениями. Реакция окисления цинка может быть записана как



Атомные веса: S = 32,064 г/моль, Zn = 65,37 г/моль. Тогда теоретически необходимое количество воздуха (при содержании кислорода 21 %) может быть рассчитано как

$$V^0 = \frac{1,5 \cdot 32}{98,01} \cdot \frac{ZnS^p}{100 \cdot 1,429} \cdot \frac{1}{0,21} = 0,0163 \cdot ZnS^p, \text{ м}^3/\text{кг}.$$

При использовании дутья, обогащенного кислородом, содержание кислорода в воздухе 0,21 заменяют на объемную долю кислорода в дутье.

1.7. Объем продуктов сгорания

При тепловых расчетах котла энтальпию продуктов сгорания за каждой поверхностью нагрева определяют по составу дымовых газов и температуре. Для расчета энтальпий продуктов сгорания необходимо с достаточной точностью рассчитывать объемы продуктов сгорания. Реакции горения при высоких температурах идут с большой скоростью, поэтому состав конечных продуктов близок к равновесному.

Состав продуктов сгорания при сжигании 1 кг твердого или жидкого топлива либо 1 м³ газообразного можно записать в следующем виде:

$$V_r = V_{\text{CO}_2} + V_{\text{SO}_2} + V_{\text{H}_2\text{O}} + V_{\text{N}_2} + V_{\text{O}_2} + V_{\text{H}_2\text{O}} + V_{\text{CO}} + V_{\text{H}_2} + V_{\text{CH}_4}. \quad (1.20)$$

Первые три слагаемых представляют собой продукты полного окисления горючих элементов топлива. Они состоят из трехатомных сухих газов, обозначаемых обычно через $V_{\text{RO}_2} = V_{\text{CO}_2} + V_{\text{SO}_2}$, и объема водяных паров.

Следующие три слагаемых представляют собой объемы азота и кислорода, определяемые как остаток сухого воздуха после горения топлива, и объем водяных паров. Здесь $V_{\text{N}_2} \gg V_{\text{O}_2}$, так как кислород в значительной мере израсходован на окисление. Объем водяных паров $V_{\text{H}_2\text{O}}$ включает в себя влагу топлива и воздуха. Оставшиеся три слагаемых представляют собой продукты неполного горения.

При полном сгорании 1 кг твердого или жидкого топлива либо 1 м³ газообразного $V_{\text{CO}} = V_{\text{H}_2} = V_{\text{CH}_4} = 0$, а также при отсутствии избыточного воздуха $V_{\text{O}_2} = 0$ в образующихся газообразных продуктах должны содержаться лишь продукты полного окисления горючих элементов CO_2 , SO_2 , H_2O и азот воздуха N_2 . Получающиеся в этом случае объемы газов называют теоретическими:

$$V_r^0 = V_{\text{RO}_2} + V_{\text{N}_2}^0 + V_{\text{H}_2\text{O}}^0. \quad (1.21)$$

Теоретический объем сухих трехатомных газов при сжигании твердого и жидкого топлива составит, м³/кг:

$$V_{\text{RO}_2} = \frac{32}{12 \cdot 100\rho_{\text{O}_2}} C^p + \frac{32}{32 \cdot 100\rho_{\text{O}_2}} S^p = 0,01866(C^p + 0,375S^p). \quad (1.22)$$

При сжигании сланцев к нему добавится объем продуктов разложения карбонатов кальция и магния, содержащихся в минеральной части топлива, м³/кг,

$$V_{\text{RO}_2, \text{сл}} = V_{\text{RO}_2} + \kappa \cdot 0,509 \frac{(\text{CO}_2)_{\text{сл}}^p}{100}, \quad (1.23)$$

где κ — коэффициент разложения карбонатов, равный 1 при камерном сжигании сланцев и 0,7 при слоевом; а 0,509 — выход CO_2 из 1 кг карбонатной уголекислоты.

При сжигании газообразного топлива объем сухих трехатомных газов составит, м³/м³:

$$V_{\text{RO}_2} = 0,01(\text{CO} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S} + \text{CH}_4 + \Sigma m C_m \text{H}_n + \text{SO}_2). \quad (1.24)$$

Теоретический объем азота:

- при сжигании твердого и жидкого топлива, $\text{м}^3/\text{кг}$:

$$V_{\text{N}_2}^0 = 0,79V^0 + \frac{N^p}{\rho_{\text{N}_2} \cdot 100} = 0,79V^0 + 0,008N^p; \quad (1.25)$$

- при сжигании газообразного топлива, $\text{м}^3/\text{м}^3$,

$$V_{\text{N}_2}^0 = 0,79V^0 + 0,01N_2. \quad (1.26)$$

Теоретический объем водяных паров включает влагу, образующуюся при окислении водорода топлива за счет перехода влаги топлива в газообразное состояние, за счет влаги, содержащейся в воздухе:

$$\begin{aligned} V_{\text{H}_2\text{O}}^0 &= \frac{9H^p}{100\rho_{\text{H}_2\text{O}}} + \frac{W^p}{100\rho_{\text{H}_2\text{O}}} + \frac{d_b V^0 \rho_b}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}} + \frac{G_\phi}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}} = \\ &= 0,111H^p + 0,0124W^p + 0,0161V^0 + 1,24G_\phi, \end{aligned} \quad (1.27)$$

где d_b — влагосодержание, принимаемое в расчетах равным $0,01 \text{ кг/кг}$; ρ_b и $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ — плотность воздуха и водяных паров соответственно, $\text{м}^3/\text{кг}$; G_ϕ — удельный расход пара на распыл мазута (обычно составляет $0,3 \text{ кг/кг}$ при использовании паровых форсунок).

При сжигании газообразного топлива, $\text{м}^3/\text{м}^3$:

$$V_{\text{H}_2\text{O}}^0 = 0,01 \left[\text{H}_2 + \text{H}_2\text{S} + 2\text{CH}_4 + \Sigma \frac{n}{2} C_m \text{H}_n + \text{H}_2\text{O} \right]. \quad (1.28)$$

Избыточное количество воздуха приводит к увеличению объема азота $V_{\text{N}_2} = V_{\text{N}_2}^0 + 0,79(\alpha - 1)V^0$ и водяных паров $V_{\text{H}_2\text{O}} = V_{\text{H}_2\text{O}}^0 + 0,0161(\alpha - 1)V^0$ в продуктах сгорания. Кроме того, в продуктах сгорания появляется кислород $V_{\text{O}_2} = 0,21(\alpha - 1)V^0$. Таким образом, действительный объем продуктов сгорания может быть рассчитан так, $\text{м}^3/\text{кг}$ ($\text{м}^3/\text{м}^3$):

$$V_r = V_r^0 + 1,0161(\alpha - 1)V^0. \quad (1.29)$$

Объем сухих газов, $\text{м}^3/\text{кг}$ ($\text{м}^3/\text{м}^3$):

$$V_{\text{сг}} = V_{\text{RO}_2} + V_{\text{N}_2}^0 + (\alpha - 1)V^0. \quad (1.30)$$

Объемная доля какого-либо компонента в сухих продуктах сгорания:

$$r_i = \frac{V_i}{V_{\text{сг}}}. \quad (1.31)$$

Массовый выброс какого-либо компонента, например диоксида серы, кг/ч:

$$M_{\text{SO}_2} = \rho_{\text{SO}_2} r_{\text{SO}_2} V_{\text{сг}} B. \quad (1.32)$$

1.8. Энтальпия продуктов сгорания

Энтальпия продуктов сгорания рассчитывается на 1 кг твердого или жидкого либо на 1 м³ газообразного топлива и складывается из энтальпии теоретических продуктов сгорания, энтальпии избыточного воздуха и энтальпии золы, кДж/кг (кДж/м³):

$$I_{\Gamma} = I_{\Gamma}^0 + (\alpha - 1) I_{\text{в}}^0 + I_{\text{зл}}. \quad (1.33)$$

Энтальпия продуктов сгорания выше энтальпии воздуха на 15–20 % из-за присутствия в них трехатомных газов (CO₂, SO₂, H₂O), обладающих высокой теплоемкостью.

Энтальпия теоретического количества продуктов сгорания при температуре t , °C, может быть рассчитана так, кДж/кг (кДж/м³):

$$I_{\Gamma}^0 = V_{\text{RO}_2} (ct)_{\text{RO}_2} + V_{\text{N}_2}^0 (ct)_{\text{N}_2} + V_{\text{H}_2\text{O}}^0 (ct)_{\text{H}_2\text{O}}. \quad (1.34)$$

Энтальпия теоретически необходимого количества воздуха, кДж/кг (кДж/м³):

$$I_{\text{в}}^0 = V^0 (ct)_{\text{в}}. \quad (1.35)$$

Энтальпия золы, кДж/кг (кДж/м³):

$$I_{\text{зл}} = a_{\text{ун}} \frac{A^{\text{p}}}{100} (ct)_{\text{зл}}, \quad (1.36)$$

где $a_{\text{ун}}$ — доля уносимой золы учитывается, если приведенная величина уноса золы из топки $a_{\text{ун}} \cdot A^{\text{p}} / Q_{\text{н}}^{\text{p}} \geq 1,43$ (% · кг)/МДж.

Все формулы для подсчета энтальпий относятся к случаю полного сгорания, но с достаточной для расчетов точностью они применимы при наличии химической неполноты сгорания, значение которой не превышает нормативного для этих топлив.

Теплота, выделяющаяся при сгорании топлива, воспринимается продуктами сгорания, которые нагреваются до определенной темпе-

ратуры. В реальных условиях не вся теплота идет на нагрев продуктов сгорания: часть передается теплообменным поверхностям, часть теряется в окружающую среду, а при высоких температурах часть теплоты затрачивается на диссоциацию продуктов сгорания. При атмосферном давлении и $t = 1500^\circ\text{C}$ степень диссоциации CO_2 составляет 0,8 %. Далее с повышением температуры она быстро возрастает, достигая 4 % при температуре 2000°C и 19 % при 2500°C .

Температуру горения для реальных условий можно определить из теплового баланса горения:

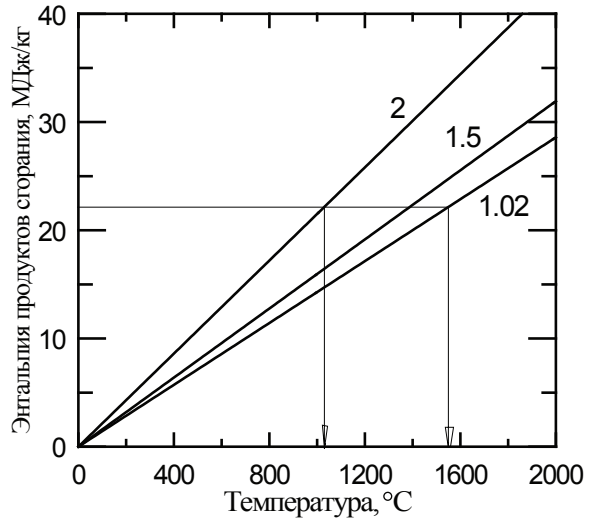
$$Q_p^p = Q_n^p + Q_{\text{фт}} + Q_{\text{фв}} = Q_l + Q_d + I_r, \quad (1.37)$$

где Q_p^p — располагаемая теплота топлива; $Q_{\text{фт}}$ и $Q_{\text{фв}}$ — физическая теплота топлива и воздуха соответственно; Q_l — теплота, отданная теплообменными поверхностями в окружающую среду; Q_d — теплота, затраченная на диссоциацию. Подставляя в выражение значение энтальпии продуктов сгорания $I_r = \sum V_i c_i t$ и преобразуя его, получим выражение для расчета температуры горения

$$t = \frac{Q_n^p + Q_{\text{фт}} + Q_{\text{фв}} - Q_l - Q_d}{\sum V_i \cdot c_i}. \quad (1.38)$$

Максимальное значение температуры получим при условии $Q_l = 0$, т. е. в адиабатных условиях. Температура горения, получаемая в адиабатных условиях, называется *теоретической температурой горения*. Расчетное определение температуры горения осложнено зависимостью теплоемкости и теплоты диссоциации от температуры и возможно лишь с использованием ЭВМ. Значения энтальпий продуктов сгорания всех видов топлив, рассчитанные с учетом теплоты диссоциации и зависимости теплоемкости продуктов сгорания от температуры, приведены в таблицах нормативного метода расчета котельных установок [1]. Для определения теоретической температуры горения можно использовать метод итераций или графический. В последнем случае строят график зависимости энтальпии продуктов сгорания от температуры для различных значений коэффициента избытка воздуха (см. рис. 1.1). Откладывая по оси ординат значение располагаемой теплоты топлива, графически определяют теоретическую температуру горения при заданном коэффициенте избытка воздуха.

Рис. 1.1. Зависимость энтальпии продуктов сгорания от температуры: цифры у кривых — коэффициент избытка воздуха



1.9. Виды топочных устройств

Горение газообразного и жидкого топлива осуществляют обычно в факеле. Твердое топливо сжигают в слоевых (с плотным или кипящим слоем), в камерных либо циклонных топках (рис. 1.2).

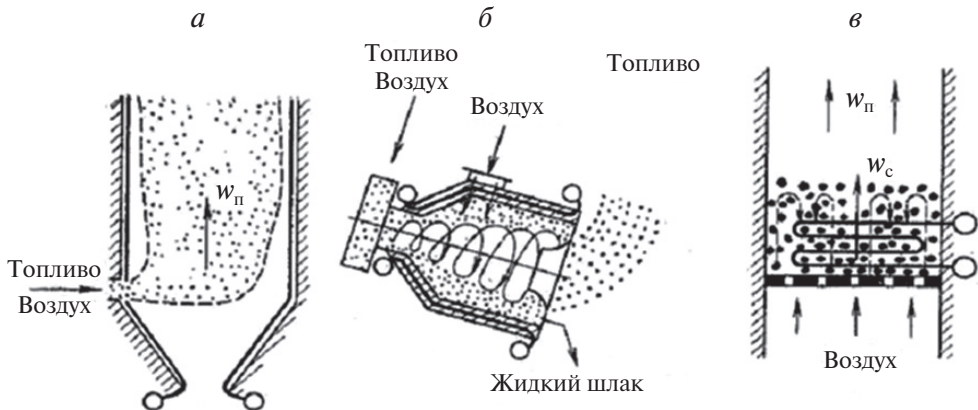


Рис. 1.2. Схемы организации сжигания твердых топлив: *а* — факельный (камерный) способ сжигания; *б* — циклонный способ сжигания; *в* — сжигание топлива в кипящем слое

При сжигании в плотном фильтрующем слое топливо, свободно лежащее на решетке, снизу продувают воздухом. Скорость газового потока при этом такова, что устойчивость слоя не нарушается.

На практике в слоевых топках сжигают твердое топливо с частицами 20–30 мм и более. Выбор диаметра частиц обусловлен двумя факторами: с увеличением диаметра частиц возрастает устойчивость слоя, с уменьшением их диаметра возрастает реакционная поверхность. Значительный запас топлива на решетке, часто соизмеримый с его часовым расходом, определяет большую тепловую инерцию и устойчивость слоевого процесса. Скорость выгорания топлива определяется скоростью подвода окислителя, поэтому, несмотря на большую тепловую инерцию, удается регулировать нагрузку слоевых топок изменением количества подаваемого воздуха.

При сжигании твердого топлива в кипящем слое (рис. 1.2, в) увеличение скорости дутья приводит к нарушению устойчивости слоя, начинается «кипение» слоя, т. е. основная масса частиц переходит в подвижное состояние. В кипящем слое величина скорости дутья превышает предел устойчивости, но ниже скорости витания частиц, составляющих основную массу слоя. Сжигание топлив в кипящем слое позволяет решить ряд проблем: снижение выбросов оксидов азота и серы, обеспечение устойчивого зажигания, возможность утилизации низкосортных топлив и отходов производства.

При скорости газового потока в топочной камере, превышающей скорость витания частиц, последние оказываются взвешенными в потоке и вместе с ним перемещаются, сгорая в полете в пределах топочной камеры. Такой топочный процесс называется факельным (см. рис. 1.2, а). Поскольку время пребывания газа в топочной камере ограничено, для обеспечения выгорания за короткое время используют топливо, измельченное до пылевидного состояния (диаметр частиц 100–200 мкм). Измельчение топлива при факельном процессе горения увеличивает поверхность реагирования и облегчает транспорт частиц по топочному объему. Сжигание газового и жидкого топлива также осуществляется в факельном процессе. Газовое топливо поступает в камеру вместе с воздухом через специальное устройство — горелку. Жидкое топливо поступает в топку через форсунки в распыленном виде. Мельчайшие его капли испаряются, продукты испарения смешиваются в топке с воздухом и сгорают.

При циклонном топочном процессе (см. рис. 1.2, б) транспорт частиц твердого топлива, как и при факельном процессе, осуществляется газовоздушным потоком. Но в отличие от факельного процесса частицы циркулируют по организованному контуру столько, сколько это необходимо для их сгорания. Циркуляция осуществляется за счет центробежных сил, прижимающих частицы к стенкам циклонной камеры. При циклонном процессе время пребывания частиц и интенсивность их обдувания существенно увеличены, поэтому здесь могут использоваться более крупные частицы, чем при факельном процессе (2–5 мм). Использование для горения более крупных частиц топлива приводит к снижению расхода энергии на его размол.

Основными характеристиками топок являются удельные тепловые напряжения зеркала горения q_f , МВт/м², и объема топки q_v , МВт/м³:

$$q_f = \frac{N}{F} = \frac{BQ_n^p}{F}; \quad q_v = \frac{N}{V} = \frac{BQ_n^p}{V}. \quad (1.39)$$

Расход воздуха, подаваемый на сжигание, может быть рассчитан как

$$G_b = B\alpha V^0 = Fw_{\text{н}y}, \quad (1.40)$$

где $w_{\text{н}y}$ — скорость дутья, приведенная к нормальным условиям.

Выражая из данного соотношения

$$B/F = w_{\text{н}y} / (\alpha \cdot V^0) \quad (1.41)$$

и подставляя в выражение для тепловых напряжений зеркала горения, получим

$$q_f = \frac{Q_n^p w_{\text{н}y}}{\alpha V^0}. \quad (1.42)$$

Отношение теплоты сгорания органического топлива к теоретически необходимому количеству воздуха для большинства топлив является величиной постоянной и равной примерно 3,8 МДж/м³. Тогда в окончательном виде тепловые напряжения зеркала горения можно представить в виде, МВт/м²,

$$q_f = 3,8 \frac{w_{\text{н}y}}{\alpha}. \quad (1.43)$$

Для увеличения тепловых напряжений зеркала горения необходимо осуществлять сжигание топлива при минимальных избытках воз-

духа с максимально возможной для данной технологии скоростью дутья. Рекомендуемые значения тепловых напряжений зеркала горения и объема топki приведены в следующей таблице.

Рекомендуемые значения тепловых напряжений

Топки	q_F , МВт/м ²	q_V , МВт/м ³	$W_{\text{ду}}$, м/с
Слоевые	2	0,2–0,4	~0,5
Камерные	3,5–5	0,1–0,2	~1
Циклонные	12–14	0,6–1,1	~3,5

1.10. Определение избытка воздуха

Расчетный коэффициент избытка воздуха α в топке устанавливается согласно нормам теплового расчета котла. Обычно он принимает следующее значение: 1,1–1,25 при сжигании твердых топлив; 1,03–1,1 при сжигании жидких и газообразных топлив.

Уменьшение избытка воздуха приводит к экономии расхода энергии на привод тягодутьевых машин и повышению КПД котла, однако его снижение ниже расчетного значения ведет к быстрому росту недожога топлива и снижает экономичность.

При работе котла под разрежением, создаваемым дымососом, происходит подсос в газовый тракт холодного воздуха из окружающей среды. За счет этого объем продуктов сгорания увеличивается, возрастает избыток воздуха и снижается температура газов. Присосы определяются в долях теоретически необходимого объема воздуха $\Delta\alpha_i = \Delta V_i / V^0$, где ΔV_i — объем присосного воздуха в пределах i -й поверхности котла. Тогда избыток воздуха за i -й по порядку поверхностью нагрева после топki определится как $\alpha_i = \alpha_t + \sum \Delta\alpha_i$.

Для обеспечения оптимальных условий горения и минимума присосов воздуха по газовому тракту необходим постоянный контроль за избытками воздуха в газовом тракте.

Коэффициент избытка воздуха в соответствии с определением равен отношению действительно поданного количества воздуха к теоретически необходимому:

$$\alpha = \frac{V_{\text{в}}}{V^0} = \frac{V_{\text{в}}}{V_{\text{д}} - \Delta V}, \quad (1.44)$$

где ΔV — избыточное количество воздуха.

Не учитывая увеличения содержания азота в дымовых газах за счет азота топлива, можно записать, что объем всего воздуха, подаваемого на горение, связан с объемом азота в дымовых газах следующим соотношением:

$$V_B = \frac{100}{79} V_{N_2}. \quad (1.45)$$

Избыточное количество воздуха, подаваемого на горение, связано с объемом кислорода, не вступившим в реакцию, соотношением

$$\Delta V = \frac{100}{21} V_{O_2}. \quad (1.46)$$

Подставляя выражения (1.45) и (1.46) в (1.44), получим:

$$\alpha = \frac{\frac{100}{79} V_{N_2}}{\frac{100}{79} V_{N_2} - \frac{100}{21} V_{O_2}} = \frac{1}{1 - \frac{79}{21} \frac{O_2}{N_2}}. \quad (1.47)$$

При наличии химнедожога расчет ведется на количество кислорода, который должен был прореагировать при полном окислении горючих элементов:

$$O_2^* = O_2 - 0,5(CO + H_2) - 2CH_4. \quad (1.48)$$

Тогда азотная формула примет окончательный вид

$$\alpha = \frac{1}{1 - \frac{79}{21} \frac{O_2 - 0,5(CO + H_2) - 2CH_4}{N_2}}. \quad (1.49)$$

Таким образом, для точного определения коэффициента избытка воздуха необходимо измерить практически полный состав продуктов сгорания, а именно: концентрации кислорода, азота, оксида углерода, водорода, метана.

На практике в настоящее время используют метод определения коэффициента избытка воздуха — по концентрации кислорода. Основным является метод прямого определения концентрации кислорода (магнитный кислородомер или электролитическая ячейка). Пересчет процентного содержания кислорода в продуктах сгорания на значение избытка воздуха проведем исходя из следующих соображений.

Пусть горючая часть топлива не содержит водорода. При окислении углерода и серы объемы образовавшихся диоксидов углерода и серы равны объему израсходованного кислорода ($C + O_2 = CO_2$, $S + O_2 = SO_2$), при этом концентрация азота при любом коэффициенте избытка воздуха будет постоянной и равной 79 %. Тогда при отсутствии химического недожога ($CO = 0$, $H_2 = 0$, $CH_4 = 0$) азотная формула может быть преобразована к виду

$$\alpha = \frac{1}{1 - \frac{79}{21} \frac{O_2}{O_2}} = \frac{21}{21 - O_2}. \quad (1.50)$$

Пусть горючая часть топлива представлена только водородом. Тогда в продуктах полного сгорания будут содержаться только азот, кислород и вода, а в сухих продуктах сгорания (газоанализаторы работают при комнатной температуре) — только азот и кислород. Совершенно очевидно, что при коэффициенте избытка воздуха $\alpha = 1$ концентрация азота в продуктах сгорания будет равна 100 %. Таким образом, наличие в топливе водорода приводит к увеличению концентрации азота в сухих продуктах сгорания.

На изменение концентрации азота в продуктах сгорания влияет также и содержание кислорода в топливе. При соотношении водорода топлива и кислорода топлива $32/4 = 1/8$ ($2 H_2 + O_2 = 2 H_2O$, $4 + 32 = 36$) весь кислород топлива затрачивается на окисление водорода топлива, а кислород воздуха будет расходоваться на окисление углерода и серы. В этом случае концентрация азота в продуктах сгорания при любом избытке воздуха будет также постоянной и равной 79 %. Следовательно, кислородная формула дает достаточно точные значения либо когда содержание водорода в топливе незначительно, либо когда выполняется соотношение $H^p \approx O^p / 8$, например, при сжигании древесины.

1.11. Примеры решения задач

Задача 1.1

Сколько кг воздуха надо подать на окисление 1 кг топлива, состоящего из 30 % CO и 70 % H_2 (проценты по объему). Рассчитать массовое количество продуктов сгорания при сжигании с коэффициентом избытка воздуха, равным $\alpha = 2$.

Плотность горючего газа

$$\rho_r = \frac{\text{CO}}{100} \cdot \rho_{\text{CO}} + \frac{\text{H}_2}{100} \cdot \rho_{\text{H}_2} = \frac{30}{100} \cdot \frac{28}{22,4} + \frac{70}{100} \cdot \frac{2}{22,4} = 0,4375 \text{ кг/м}^3.$$

Теоретически необходимое количество воздуха

$$V^0 = 0,0476 \cdot (0,5 \cdot \text{CO} + 0,5 \cdot \text{H}_2) = 0,0476 \cdot (0,5 \cdot 30 + 0,5 \cdot 70) = 2,38 \text{ м}^3/\text{м}^3.$$

Плотность воздуха

$$\rho_b = \frac{\text{O}_2}{100} \cdot \rho_{\text{O}_2} + \frac{\text{N}_2}{100} \cdot \rho_{\text{N}_2} = \frac{21}{100} \cdot \frac{32}{22,4} + \frac{79}{100} \cdot \frac{28}{22,4} = 1,2875 \text{ кг/м}^3.$$

Удельный объем одного килограмма топлива

$$v_r = 1/\rho_r = 1/0,4375 = 2,286 \text{ м}^3/\text{кг}.$$

Массовое количество воздуха на окисление 1 кг топлива

$$m^0 = v_r \cdot V^0 \cdot \rho_b = 2,286 \cdot 2,38 \cdot 1,2875 = 7 \text{ кг/кг}.$$

Масса продуктов сгорания

$$g = 1 + \alpha \cdot m^0 = 1 + 2 \cdot 7 = 15 \text{ кг}.$$

Задача 1.2

Мощность газовой турбины 70 МВт, теплота сгорания природного газа 36 МДж/м³. Подведенная удельная тепловая мощность $q = 11,7$ МДж/кВт·ч. Для газа северных месторождений рассчитать массовый расход газов через газовую турбину, если концентрация кислорода на выходе из камеры сгорания газовой турбины $\text{O}_2 = 15,4\%$. КПД камеры сгорания 92 %. Характеристики газа северных месторождений (Надым — Пунга — Н. Тура — Свердловск — Челябинск): теплота сгорания $Q_{\text{H}}^p = 35,59$ МДж/м³, теоретические объемы воздуха и продуктов сгорания $V^0 = 9,44$ м³/м³, $V_{\text{N}_2} = 7,47$ м³/м³, $V_{\text{H}_2\text{O}} = 2,16$ м³/м³, $V_{\text{RO}_2} = 0,99$ м³/м³.

Теплота, подведенная к камере сгорания,

$$Q = q \cdot N = 11,7 \cdot 70 / 3,6 = 227,5 \text{ МВт}.$$

Расход топлива

$$B = \frac{Q}{Q_{\text{H}}^p \cdot \eta_{\text{кc}}} = \frac{227,5}{35,59 \cdot 0,98} = 6,52 \text{ м}^3/\text{с}.$$

Определим коэффициент избытка воздуха по концентрации кислорода в продуктах сгорания. Для этого запишем выражение для расчета доли кислорода в продуктах сгорания в следующем виде:

$$r_{O_2} = \frac{O_2}{100} = \frac{0,21 \cdot (\alpha - 1) \cdot V^0}{V_{cr}^0 + (\alpha - 1) \cdot V^0}.$$

Выразим из данного равенства коэффициент избытка воздуха

$$r_{O_2} \cdot V_{cr}^0 = (\alpha - 1) \cdot V^0 \cdot (0,21 - r_{O_2});$$

$$\alpha = 1 + \frac{r_{O_2} \cdot V_{cr}^0}{V^0 \cdot (0,21 - r_{O_2})} = 1 + \frac{0,154 \cdot (7,47 + 0,99)}{9,44 \cdot (0,21 - 0,154)} = 3,46.$$

Масса продуктов сгорания, образующаяся при сжигании 1 м^3 природного газа,

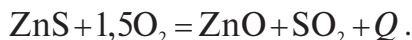
$$\begin{aligned} m &= V_{RO_2} \cdot \rho_{RO_2} + V_{N_2} \cdot \rho_{N_2} + V_{H_2O} \cdot \rho_{H_2O} + (\alpha - 1) \cdot V^0 \cdot \rho_{B-X} = \\ &= 0,99 \cdot 1,96 + 7,47 \cdot 1,25 + 2,16 \cdot 0,8 + (3,46 - 1) \cdot 9,44 \cdot 1,29 = 43,52 \text{ кг/м}^3. \end{aligned}$$

Массовый расход продуктов сгорания

$$G = m \cdot B = 43,52 \cdot 6,52 = 283,85 \text{ кг/с}.$$

Задача 1.3

Стандартная энтальпия оксида цинка $\Delta H_{ZnO} = -350 \text{ кДж/моль}$, стандартная энтальпия сульфида цинка $\Delta H_{ZnS} = -203 \text{ кДж/моль}$, стандартная энтальпия оксида серы $\Delta H_{SO_2} = -397,77 \text{ кДж/моль}$. Рассчитать тепловой эффект на один кг шихты при протекании реакции окисления сульфида



Атомные веса: S = 32,064 г/моль, Zn = 65,37 г/моль. Рассчитать расход дутья и скорость продуктов сгорания в слое, если концентрация кислорода в дутье составляет $O_2 = 36 \%$, а расход шихты с содержанием: ZnS = 78 %, W^r = 10 %, A^r = 12 % равен $B_q = 17 \text{ т/ч}$. Концентрация кислорода в продуктах сгорания $O_2 = 13 \%$, диаметр печи $D = 6,42 \text{ м}$, температура слоя $T = 850 \text{ }^\circ\text{C}$.

Тепловой эффект на 1 моль оксида цинка

$$Q_{\text{моль}} = -(\Delta H_{ZnO} + \Delta H_{SO_2} - \Delta H_{ZnS}) = -(-350 - 397,77 + 203) = 544,77 \text{ кДж/моль}.$$

Молекулярный вес сульфида цинка $\mu_{\text{ZnS}} = 65,37 + 32 = 97,37$ г/моль.

Тепловой эффект на 1 кг сульфида цинка $Q_{\text{ZnS}} = \frac{Q_{\text{моль}}}{\mu_{\text{ZnS}}} \cdot \frac{\text{ZnS}}{100}$ МДж/кг.

Тепловой эффект на 1 кг шихты

$$Q_{\text{ш}}^{\text{p}} = \frac{\text{ZnS}^{\text{p}}}{100} \cdot Q_{\text{ш}} - 2,5 \cdot \frac{W^{\text{p}}}{100} = 0,78 \cdot 5,6 - 2,5 \cdot \frac{10}{100} = 4,12 \text{ МДж/кг.}$$

Теоретически необходимое количество воздуха для окисления 1 кг шихты

$$V^0 = \frac{1,5 \cdot \mu_{\text{O}_2}}{\mu_{\text{ZnS}}} \cdot \frac{\text{ZnS}}{100 \cdot \rho_{\text{O}_2}} \cdot \frac{100}{\text{O}_2} = \frac{1,5 \cdot 32}{97,37} \cdot \frac{78}{100 \cdot 1,429} \cdot \frac{100}{36} = 0,75 \text{ м}^3/\text{кг.}$$

Теоретический объем азота $V_{\text{N}_2}^0 = (1 - 0,36) \cdot V^0 = 0,64 \cdot 0,75 = 0,48 \text{ м}^3/\text{кг.}$

Теоретический объем сухих трехатомных газов

$$V_{\text{RO}_2} = \frac{\text{ZnS}}{100} \cdot \frac{\mu_{\text{SO}_2}}{\mu_{\text{ZnS}}} \cdot \frac{22,4}{\mu_{\text{SO}_2}} = \frac{\text{ZnS}}{100} \cdot \frac{22,4}{\mu_{\text{ZnS}}} = 0,18 \text{ м}^3/\text{кг.}$$

Теоретический объем водяных паров

$$V_{\text{H}_2\text{O}}^0 = 0,0124 \cdot W^{\text{p}} + 0,0161 \cdot V^0 = 0,0124 \cdot 10 + 0,0161 \cdot 0,75 = 0,136 \text{ м}^3/\text{кг.}$$

Теоретический объем продуктов сгорания

$$V_{\text{г}}^0 = V_{\text{RO}_2} + V_{\text{N}_2}^0 + V_{\text{H}_2\text{O}}^0 = 0,18 + 0,48 + 0,136 = 0,676 \text{ м}^3/\text{кг.}$$

Коэффициент избытка воздуха $\alpha = \frac{\text{O}_2}{\text{O}_2 - \text{O}_2^{\text{сп}}} = \frac{36}{36 - 13} = 1,57.$

Действительный объем продуктов сгорания

$$V_{\text{г}} = V_{\text{г}}^0 + (\alpha - 1) \cdot V^0 = 0,676 + (1,57 - 1) \cdot 0,75 = 1,104 \text{ м}^3/\text{кг.}$$

Секундный расход шихты $B = B_{\text{ш}}/3,6 = 17/3,6 = 4,72$ кг/с. Расход дутья $G_{\text{д}} = B \cdot \alpha \cdot V^0 = 4,72 \cdot 1,57 \cdot 0,75 = 5,52 \text{ м}^3/\text{с} = 19,872$ тыс. $\text{м}^3/\text{ч.}$

Расход продуктов сгорания

$$G_{\text{г}} = B \cdot V_{\text{г}} = 4,72 \cdot 1,104 = 5,21 \text{ м}^3/\text{с} = 18,76 \text{ тыс. м}^3/\text{ч.}$$

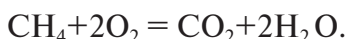
Площадь сечения топки $S = \frac{\pi \cdot D^2}{4} = \frac{\pi \cdot 6,42^2}{4} = 32,35 \text{ м}^2.$ Скорость га-

зов в слое $w = \frac{G_{\text{г}}}{S} \cdot \frac{T + 273}{273} = \frac{5,21}{32,35} \cdot \frac{850 + 273}{273} = 0,66 \text{ м/с.}$

2. Основы химической кинетики

2.1. Скорость химического реагирования

Рассмотрим гомогенную реакцию окисления метана кислородом:



Интенсивность горения характеризуется скоростью реакции. Под скоростью гомогенной реакции понимают массовое количество вещества, реагирующее в единице объема в единицу времени. Скорость реакции окисления метана в этом случае определяют по изменению концентрации одного из реагирующих веществ dC_{CH_4} за промежуток времени $d\tau$, кг/(м³·с):

$$W_{\text{CH}_4} = -\frac{dC_{\text{CH}_4}}{d\tau}. \quad (2.1)$$

Размерность скорости химического реагирования (и константы скорости химического реагирования) определяется размерностью концентраций реагирующих веществ. Они могут быть заданы величиной массовой концентрации, что удобно при рассмотрении гетерогенных реакций, например окисления углерода. При рассмотрении гомогенных реакций удобнее осуществлять запись через молярные концентрации, моль/(м³·с),

$$W_{\text{CH}_4} = -\frac{dv_{\text{CH}_4}}{d\tau}. \quad (2.1')$$

Знак минус показывает, что концентрации исходных компонентов по ходу реакции уменьшаются. Выражение скоростей для конечных

продуктов не будет отрицательным, так как их концентрации увеличиваются.

Скорости реакции по различным компонентам реакции различны, но находятся в постоянных соотношениях; например, для реакции окисления метана кислородом скорость убыли концентрации кислорода всегда будет в два раза выше, чем скорость исчезновения метана, в соответствии со стехиометрическим уравнением реакции $W_{O_2} = 2W_{CH_4}$.

2.1.1. Закон действующих масс

На основе кинетических представлений о ходе химических реакций был выведен *закон действующих масс*, который гласит: в однородной среде при постоянной температуре скорость реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам реакции. Для протекания реакции прежде всего необходимо, чтобы произошло столкновение между реагирующими молекулами. Поэтому при прочих равных условиях скорость реакции будет тем выше, чем больше концентрации реагирующих веществ. Для реакции окисления метана кислородом закон действующих масс может быть записан в виде

$$W_{CH_4} = k C_{CH_4} \cdot C_{O_2}^2, \quad (2.2)$$

где k — константа скорости химического реагирования, зависящая от температуры согласно закону Аррениуса:

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right). \quad (2.3)$$

Здесь k_0 — предэкспоненциальный множитель; E — энергия активации, представляющая собой энергию, необходимую для разрушения внутримолекулярных связей реагирующих веществ, Дж/моль. Величина ее зависит от характера реакции. Для большинства горючих газов энергия активации составляет 80–120 кДж/моль; $R = 8,314$ — универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К). Следует отметить, что экспоненциальная зависимость скорости горения от температуры (см. рис. 2.1) выдерживается обычно в достаточно узком диапазоне температур, что связано с изменением механизма реагирования при различных температурах.

Энергия активации представляет собой главный фактор, определяющий скорость реакции: чем меньше энергия активации, тем быстрее протекает реакция. С позиций молекулярно-кинетической тео-

рии не все столкновения приводят к реагированию. Упрощенно можно считать, что k_0 — это общее число столкновений, E — необходимый уровень энергии сталкивающихся молекул, k — число прореагировавших молекул. С повышением температуры резко растет число сталкивающихся молекул, обладающих достаточным уровнем энергии.

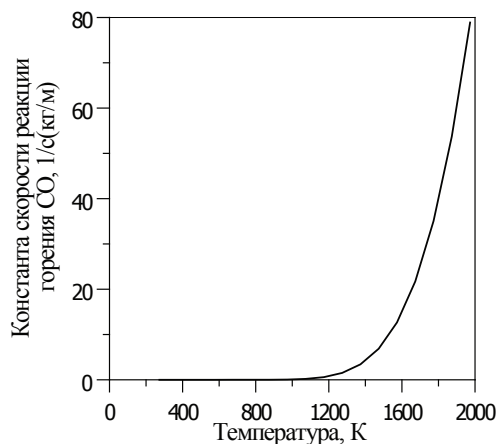


Рис. 2.1. Зависимость константы скорости реакции от температуры

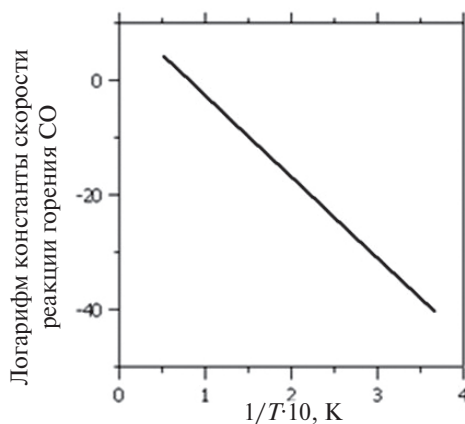


Рис. 2.2. Зависимость логарифма константы скорости реакции от обратной температуры

Для графического определения энергии активации и предэкспоненциального множителя по экспериментальным данным строят график зависимости (рис. 2.2) логарифма константы скорости реакции от обратной температуры $\ln k = \ln k_0 - (E/R) (1/T)$. При этом отношение E/R равно тангенсу угла наклона прямой, пересечение прямой с осью ординат равно логарифму предэкспоненциального множителя.

2.1.2. Влияние давления на скорость реакции

Концентрации реагирующих компонентов зависят от давлений:

$$C_i = r_i p_i = \frac{r_i P}{RT}, \quad (2.4)$$

где r_i — объемная доля реагирующего вещества в смеси, P — давление, Па; $R = 8314/\mu$ — газовая постоянная данного газа, Дж/(кг·К).

Учитывая, что скорость реакции пропорциональна концентрации реагирующих веществ, получим, что для мономолекулярной реакции скорость реакции пропорциональна давлению $W \sim P$ ($\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 +$

+ 0,5 O₂), для бимолекулярной реакции пропорциональна квадрату давления $W \sim P^2$ ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$), для тримолекулярной реакции пропорциональна кубу давления $W \sim P^3$ ($\text{CH}_4 + 2 \text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$). Можно сказать, что в общем случае скорость реакции пропорциональна давлению в степени, равной порядку реакции ν , который представляет собой сумму стехиометрических коэффициентов исходных веществ в уравнении реакции. Это явление используется для определения истинного порядка реакции и определения истинного механизма ее протекания.

2.1.3. Зависимость скорости реакции от состава смеси

Смесь, в которой концентрации компонентов пропорциональны стехиометрическим коэффициентам в реакции между этими компонентами, называется стехиометрической. Максимальная скорость реакции наблюдается в стехиометрической смеси.

При избытке горючего или окислителя скорость реакции уменьшается ввиду уменьшения тепловыделения. При наличии инертной примеси скорость реакции уменьшается в результате уменьшения концентрации реагирующих веществ. Это наблюдается при использовании воздуха в качестве окислителя, который наряду с кислородом содержит и азот, являющийся инертной примесью.

Рассмотрим бимолекулярную реакцию



В исходной смеси горючим компонентом является вещество А. Сумма долей веществ в исходной стехиометрической смеси равна единице $r_a + r_b = 1$.

Отсюда скорость реакции, кг/(м³ с),

$$W = k \rho_a \rho_b r_a \cdot (1 - r_a) = \hat{\psi} r_a \cdot (1 - r_a). \quad (2.5)$$

Максимум скорости реакции будет наблюдаться при условии $dW/dr_a = 0$

$$\frac{dW}{dr_a} = \hat{\psi} [(1 - r_a) - r_a] = 0, \text{ отсюда } r_a = 0,5. \quad (2.6)$$

Максимум скорости достигается при одинаковых молярных (объемных) концентрациях.

Рассмотрим реакцию горения метана в среде чистого кислорода, когда сумма объемных долей метана и кислорода равна единице:

$r_{\text{CH}_4} + r_{\text{O}_2} = 1$. В соответствии с законом действующих масс скорость реакции определяется выражением

$$W_{\text{CH}_4} = -\frac{dC_{\text{CH}_4}}{d\tau} = kC_{\text{CH}_4}C_{\text{O}_2}^2 = kr_{\text{CH}_4}\rho_{\text{CH}_4}(r_{\text{O}_2}\rho_{\text{O}_2})^2 = k^*(1-r_{\text{CH}_4})^2 \cdot r_{\text{CH}_4}, \quad (2.7)$$

где $C_{\text{CH}_4} = r_{\text{CH}_4}\rho_{\text{CH}_4}$, $C_{\text{O}_2} = r_{\text{O}_2}\rho_{\text{O}_2}$ — концентрации метана и кислорода в исходной смеси; k — константа скорости химического реагирования, $k^* = k\rho_{\text{CH}_4}\rho_{\text{O}_2}^2$ — комплекс, не зависящий от объемных долей компонентов в смеси. При концентрациях метана и кислорода в исходной смеси, равных нулю, скорость химического реагирования естественно будет равной нулю: $r_{\text{CH}_4} = 0$, $W_{\text{CH}_4} = 0$; $r_{\text{CH}_4} = 1$, $r_{\text{O}_2} = 0$, $W_{\text{CH}_4} = 0$. Для определения максимума скорости реагирования продифференцируем выражение (2.7) по объемной доле метана в исходной смеси и приравняем производную нулю:

$$\frac{dW_{\text{CH}_4}}{dr_{\text{CH}_4}} = \frac{d}{dr_{\text{CH}_4}} \left[k^*(1-r_{\text{CH}_4})^2 \cdot r_{\text{CH}_4} \right] = -2k^*(1-r_{\text{CH}_4}) + k^*(1-r_{\text{CH}_4})^2 = 0. \quad (2.8)$$

Отсюда $(1-r_{\text{CH}_4}) - 2r_{\text{CH}_4} = 0$. Тогда объемная доля метана, при которой скорость реагирования метана с кислородом будет максимальна, составит $r_{\text{CH}_4} = 1/3$ (рис. 2.3), что соответствует объемной доле метана в стехиометрической смеси при протекании реакции $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ (рис. 2.3).

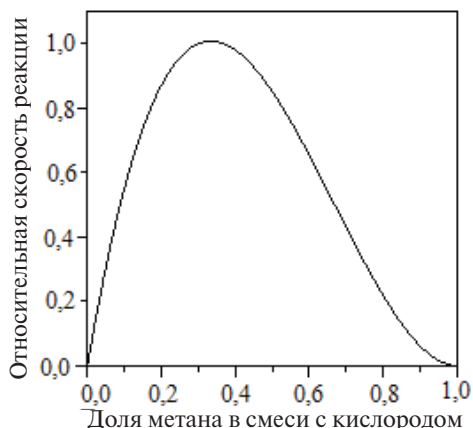


Рис. 2.3. Зависимость относительной скорости химического реагирования метана с кислородом от объемной доли метана в смеси

Наличие в газовой смеси третьего, но инертного компонента не изменяет полученных результатов. Инертный газ можно рассматривать в качестве примеси к окислителю, как это имеет место для воз-

духа. Если через ϵ обозначить долю окислителя как такового в смеси с инертной частью (для воздуха 0,21), а β — долю инертной части ($\epsilon + \beta = 1$) (для воздуха 0,79), то для стехиометрической смеси справедливо условие: сумма долей окислителя горючего и инертного газа равна $r_{\Sigma} = r_a + r_b \cdot (1 + \beta / \epsilon)$. Максимум скорости реакции, соответствующий условию $dW/dr_a = 0$, будет опять соответствовать содержанию вещества $r_a/r_b = 1$, содержание же окислителя и инертной части будет равным $r_a = r_b = 1/[1 + (1 + \beta/\epsilon)]$. Инертная примесь к окислителю не изменяет относительного содержания горючего, необходимого для получения максимальной скорости реакции. Вместе с тем инертная примесь, понижающая долю окислителя в смеси, изменяет состав смеси, что приводит к уменьшению скорости химического реагирования. Так, для воздуха концентрация горючего и окислителя в стехиометрической смеси для бимолекулярной реакции составит $r_a = r_b = 1/(2 + \beta/\epsilon) = 1/(2 + 0,79/0,21) = 0,1736$. При этом скорость химического реагирования уменьшится в $(0,5 \cdot 0,5) / (0,1736 \cdot 0,1736) = 8,3$ раза.

2.2. Основы химического равновесия

Рассмотрим случай гомогенной реакции, участниками которой являются газообразные вещества, обладающие свойствами идеального газа, а их стехиометрические коэффициенты равны единице: $A + B + \dots \rightleftharpoons A_1 + B_1 + \dots$

С молекулярно-кинетической точки зрения скорость реакции пропорциональна числу столкновений молекул, а это тем больше, чем выше концентрация веществ. Поэтому основное уравнение химической кинетики связывает скорость химической реакции с концентрацией реагирующих веществ. Скорость протекания реакции слева направо определится

$$W_1 = k_1 C_A C_B, \quad (2.9)$$

а скорость протекания реакции справа налево

$$W_2 = k_2 C_{A_1} C_{B_1}, \quad (2.10)$$

где k_1 и k_2 — константы скоростей реакций, зависящие от химической природы реагентов, температуры и присутствия катализатора. Кон-

станта скорости реакции не зависит от концентрации реагирующих веществ и времени.

Уравнения (2.10) и (2.11) представляют собой *аналитическую запись закона действующих масс*, который может быть сформулирован следующим образом: скорость химического реагирования пропорциональна концентрациям реагирующих веществ в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам реакции.

Размерность константы скорости реакции k зависит от порядка реакции. Для гомогенной реакции первого порядка k имеет размерность моль/с, а для гетерогенной реакции м/с. Размерность гомогенной реакции второго порядка — $\text{м}^2/(\text{моль} \cdot \text{с})$.

При достижении химического равновесия, когда $W_1 = W_2$,

$$k_1 C_A C_B \dots = k_2 C_{A_1} C_{B_1} \dots,$$

откуда

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{C_{A_1} C_{B_1} \dots}{C_A C_B \dots} = K. \quad (2.11)$$

Величина K называется *константой равновесия*. Константа равновесия является важной величиной в химии, определяется либо расчетным путем или экспериментально. Для идеально—газовой реакции константа равновесия зависит от температуры и определяется по формуле

$$\frac{d}{dT}(\ln K) = \frac{Q}{RT^2}, \quad (2.12)$$

где Q — тепловой эффект реакции. Для общего случая реакции $\nu_1 A + \nu_2 B + \dots \rightleftharpoons \nu_1^1 A_1 + \nu_2^1 B_1 + \dots$ значения скоростей реакций определяются уравнениями

$$W_1 = k_1 C_A^{\nu_1} C_B^{\nu_2} \dots \text{ и } W_2 = k_2 C_{A_1}^{\nu_1^1} C_{B_1}^{\nu_2^1} \dots$$

Тогда константа равновесия, выраженная через концентрации реагентов, для общего случая определится

$$K = \frac{C_{A_1}^{\nu_1^1} C_{B_1}^{\nu_2^1} \dots}{C_A^{\nu_1} C_B^{\nu_2} \dots}. \quad (2.13)$$

В практических расчетах газовых реакций часто константу равновесия находят через парциальные давления реагентов. Это связано с тем,

что чаще всего состав смеси задается мольными долями реагентов, которые пропорциональны парциальным давлениям.

Запишем уравнение (2.13) через парциальные давления реагентов. Для этого рассмотрим бимолекулярную реакцию $A + B \rightleftharpoons AB$. Воспользуемся уравнением состояния идеального газа, записав его для каждого реагента, $p_A V = M_A R T$, $p_B V = M_B R T$, $p_{AB} V = M_{AB} R T$. Так как $C_A = \frac{M_A}{V} = \frac{p_A}{R T}$, $C_B = \frac{M_B}{V} = \frac{p_B}{R T}$, $C_{AB} = \frac{M_{AB}}{V} = \frac{p_{AB}}{R T}$, то, подставляя в уравнение (2.13) значения концентраций реагентов и учитывая, что $R T = \frac{p V}{M}$, получим

$$K = \frac{p_{AB} R T \cdot R T}{p_A p_B R T} = \frac{p_{AB}}{p_A p_B} R T = \frac{p_{AB}}{p_A p_B} (R T)^{\Delta v} = \frac{p_{AB}}{p_A p_B} \left(\frac{p V}{M} \right)^{\Delta v} = K_p (R T)^{\Delta v}, \quad (2.14)$$

где $K_p = \frac{p_{AB}}{p_A p_B}$ — константа равновесия, выраженная через парциальные давления, $\Delta v = v_{\text{прод}} - v_{\text{исх}}$ — изменение числа молей продуктов и исходных веществ реакции.

Если расчеты вести для 1 м³ объема реагентов, то выражение для константы равновесия (2.14) принимает вид

$$K = \frac{p_{AB}}{p_A p_B} \left(\frac{p}{M} \right)^{\Delta v} = K_p \left(\frac{p}{M} \right)^{\Delta v}. \quad (2.15)$$

Для общего случая, когда реакция протекает с изменением числа молей, $v_1 A + v_2 B + \dots \rightleftharpoons v_1^1 A_1 + v_2^1 B_1$, а расчет ведется для 1 м³ реагента, выражение (2.15) будет иметь вид:

$$K_p = \frac{p_{A_1}^{v_1^1} \cdot p_{B_1}^{v_2^1} \cdot \dots}{p_A^{v_1} \cdot p_B^{v_2} \cdot \dots} (R T)^{\Delta v} = \frac{p_{A_1}^{v_1^1} \cdot p_{B_1}^{v_2^1} \cdot \dots}{p_A^{v_1} \cdot p_B^{v_2} \cdot \dots} \left(\frac{p}{M} \right)^{\Delta v}. \quad (2.16)$$

В формуле (2.16) $\Delta v = (v_1^1 + v_2^1 + \dots) - (v_1 + v_2 + \dots)$.

Константу равновесия K_p можно выразить через изобарно-изотермический потенциал (свободную энергию Гиббса). Из термодинамики известно, что при стремлении термодинамической системы к равновесию при постоянном давлении и температуре изобарно-изотермический потенциал (Z) стремится к минимальному для данных условий значению. Из условия минимума изобарно-изотермического потенциала для идеально-газовой реакции соотношение

между константой равновесия и изменением изобарно-изотермического потенциала (свободной энергией Гиббса) описывается выражением $\Delta Z = -RT \cdot \ln K_p$. Откуда $K_p = \exp\left(-\frac{\Delta Z}{RT}\right)$, где $\Delta Z = \Delta H - T\Delta S$;

$\Delta H = Q_p$ — изменение энтальпии (тепловой эффект реакции при постоянном давлении) в реакции при стандартных условиях ($p = 1 \text{ бар} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$, $T = 298 \text{ К}$); ΔS — изменение энтропии в реакции при стандартных условиях.

Следует заметить, что в литературе можно встретить иные выражения для констант равновесия. Это связано с тем, что в записанных выше формулах для констант равновесия в числителе фигурируют произведения концентраций или парциальных давлений продуктов реакции в соответствующих степенях, а в знаменателе те же произведения для исходных веществ. В некоторых случаях берется обратное соотношение.

В табл. 2.1 приведены расчетные значения константы равновесия K_p для реакций горения и газификации углерода при разных температурах [9]. При использовании значений K_p из этой таблицы давление следует выражать в физических атмосферах.

Анализ приведенных в таблице данных показывает, что с увеличением температуры равновесие реакции $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ сдвигается влево (константа реакции уменьшается), а в реакции $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$ константа равновесия увеличивается (равновесие сдвигается вправо). Реакции паровой конверсии метана протекают практически в одну сторону, при этом возможно почти полное использование метана. С обратными реакциями можно не считаться. В интервале температур (до 1500°C) диссоциация H_2 , O_2 и N_2 еще не проявляется (табл. 2.2).

Таблица 2.1

Константа равновесия K_p некоторых реакций в зависимости от температуры [9]

$t, ^\circ\text{C}$	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + 3\text{H}_2$	$\text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{C}$
600	2,696	0,4578	0,0846
650	2,052	2,506	0,3111
700	1,621	11,28	0,9746
750	1,309	44,87	2,777
800	1,086	184,6	7,035
850	0,9148	484,8	16,57
900	0,7855	1361	35,78

Окончание табл. 2.1

$t, ^\circ\text{C}$	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + 3\text{H}_2$	$\text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{C}$
950	0,6831	3558	73,11
1000	0,6027	8543	139,9
1050	0,537	19390	255,9
1100	0,4838	41120	441,1
1150	0,4391	83230	744
1200	0,4021	159600	1196
1250	0,3704	294800	1869
1300	0,3436	520800	2822
1350	0,3204	893200	4166
1400	0,3005	1476000	5977
1450	0,2829	2376000	8405
1500	0,2675	3705000	10560

Таблица 2.2

**Константа равновесия K_p некоторых реакций диссоциации
в зависимости от температуры [2]**

T, K	$\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{H} + \text{H}$	$\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{O} + \text{O}$	$\text{N}_2 \rightleftharpoons \text{N} + \text{N}$
300	$1,81 \cdot 10^{-71}$	$8,19 \cdot 10^{-81}$	$2,16 \cdot 10^{-119}$
500	$4,90 \cdot 10^{-41}$	$2,94 \cdot 10^{-46}$	$1,88 \cdot 10^{-69}$
1000	$5,15 \cdot 10^{-18}$	$3,63 \cdot 10^{-20}$	$8,24 \cdot 10^{-32}$
1500	$3,09 \cdot 10^{-10}$	$2,11 \cdot 10^{-11}$	$3,53 \cdot 10^{-19}$
2000	$2,63 \cdot 10^{-6}$	$5,38 \cdot 10^{-7}$	$7,83 \cdot 10^{-13}$
2500	$6,28 \cdot 10^{-4}$	$2,42 \cdot 10^{-4}$	$5,21 \cdot 10^{-9}$
3000	$2,48 \cdot 10^{-2}$	$1,44 \cdot 10^{-2}$	$1,88 \cdot 10^{-6}$
3500	$3,46 \cdot 10^{-1}$	$2,68 \cdot 10^{-1}$	$1,28 \cdot 10^{-4}$

2.3. Динамика выхода продуктов реакции

2.3.1. Зависимость концентрации продуктов реакции от времени

Кинетические уравнения для реакций различного типа позволяют вычислять состав реагирующей среды в любой момент времени протекания изотермической реакции. Для этого необходимо, чтобы

в кинетических уравнениях реакций содержалась только одна переменная величина. В силу того обстоятельства, что в заданной реагирующей системе изменение концентрации реагирующих веществ связано друг с другом, в кинетические уравнения нетрудно ввести одну из переменных концентраций, а остальные заменить через начальные значения каждой из концентраций, и значение выбранной переменной концентрации. Так, например, для мономолекулярной реакции $A = C$ уравнение можно представить следующим образом, приняв за основную переменную концентрацию продукта c . Если начальная концентрация распадающихся молекул (молекул A) есть a_0 , то для любого момента времени

$$\frac{dc}{d\tau} = k(a_0 - c).$$

Уравнение легко интегрируется, и в результате получаем:

$$\int_0^c \frac{dc}{a_0 - c} = - \int_0^\tau k d\tau; \quad \ln(a_0 - c)|_0^c = -k\tau|_0^\tau; \quad 1 - \frac{c}{a_0} = \exp(-k\tau);$$

$$c = a_0 [1 - \exp(-k\tau)].$$

Полученный экспоненциальный закон нарастания (рис. 2.4) образующегося вещества очень типичен. Многие процессы, хотя и не являются по сути дела мономолекулярными, часто суммарным образом очень близко следуют этому простейшему закону.

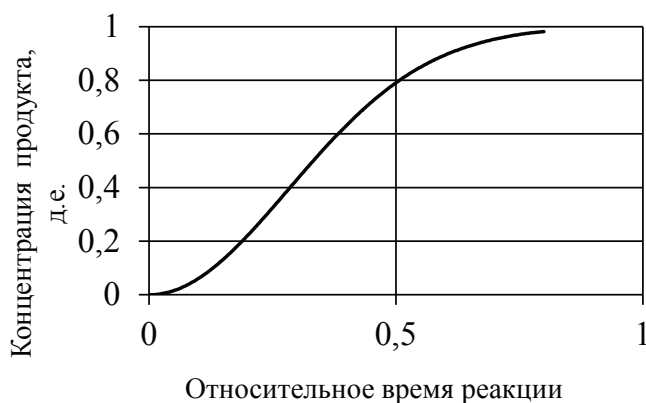


Рис. 2.4. Зависимость концентрации продуктов реакции от времени

2.3.2. Обратимые реакции

Обратимые реакции относятся к числу сложных реакций. Например, скорость обратимой реакции $A+B = M+N$ складывается из двух скоростей (прямой и обратной реакции), так что [3]

$$\frac{dm}{d\tau} = \bar{k}ab - \bar{k}mn.$$

В условиях равновесия $dc/d\tau = 0$ и $nm/ab = \bar{k}/\bar{k} = K$. Константа равновесия равна отношению скоростей двух частных реакций.

Интегрирование дифференциальных уравнений обратимых реакций несколько сложнее, однако характерным свойством решений оказывается, что концентрация некоторых веществ и даже концентрация того вещества, которое находится в недостатке, никогда не убывает до нуля. Действительно, рассматривая наиболее простой случай мономолекулярной реакции $A = C$ и полагая, что исходные вещества взяты в количестве $a_0 = 1$ и $c_0 = 0$, легко получить для момента времени, когда образовалось c молей вещества продукта реакции (и соответственно исчезло c молей вещества A), величину скорости реакции, равную:

$$\frac{dc}{d\tau} = \bar{k}_1 a - \bar{k}_2 c = k_1 \cdot (1 - c) - k_2 \cdot c = -(k_1 + k_2)c + k_1.$$

Учитывая, что при $\tau = 0$ $c = 0$, получим интеграл $\int_0^m \frac{dc}{(k_1 + k_2) \cdot c - k_1} = -\int_0^\tau d\tau$.

Интегрируя данное выражение, получим $\ln [c \cdot (k_1 + k_2) - k_1] \Big|_0^c = -\tau \Big|_0^\tau$.

$$\frac{c(k_1 + k_2) - k_1}{-k_1} = \exp [-(k_1 + k_2) \cdot \tau];$$

$$\frac{c(k_1 + k_2) - k_1}{-k_1} = 1 - c \frac{k_1 + k_2}{k_1} = 1 - c \left(1 + \frac{k_2}{k_1} \right) = \exp [-(k_1 + k_2) \cdot \tau].$$

Учитывая, что константа равновесия равна $K = \frac{k_1}{k_2}$, получим решение

в окончательном виде (см. рис. 2.5)

$$c = \frac{1}{1 + \frac{1}{K}} \{ 1 - \exp [-(k_1 + k_2) \tau] \}.$$

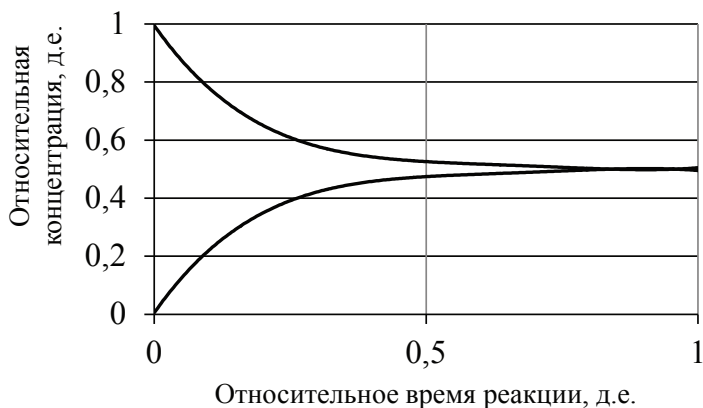


Рис. 2.5. Зависимость концентрации продуктов реакции от времени для обратимой реакции

2.4. Цепные реакции

Активные промежуточные продукты, реагируя с исходными веществами, переводят их в конечные продукты реакции. Эти процессы требуют сравнительно малой энергии активации (в особенности, когда активными продуктами являются свободные радикалы или атомы) и протекают поэтому с большой скоростью. Но первичное образование активных продуктов из стабильных исходных молекул требует большой энергии активации и поэтому с большой скоростью происходить не может.

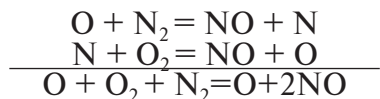
Для того чтобы реакция посредством активных продуктов могла протекать достаточно быстро, необходимо, чтобы активные продукты регенерировались при реакции, т. е. чтобы при взаимодействии активных продуктов с исходными веществами получались не только стабильные конечные продукты реакции, но и новые молекулы активных промежуточных продуктов.

Такие реакции, в которых имеет место регенерация активных промежуточных продуктов, называются цепными. Как было установлено Семеновым [4], Гиншельвудом и др., большинство реальных гомогенных сложных реакций являются цепными.

2.4.1. Окисление азота

Различают неразветвленные цепные реакции, когда при реагировании концентрации активных продуктов остаются постоянными и разветвленные цепные реакции, когда с течением времени увеличивается концентрация активных продуктов. Примером неразветвленной цепной реакции является реакция окисления азота.

Реакция зарождения цепей: $O_2 + \nu = 2O$. Здесь ν — это необходимая энергия для разрушения связей. Далее следуют реакции с образованием промежуточных веществ и конечных продуктов:



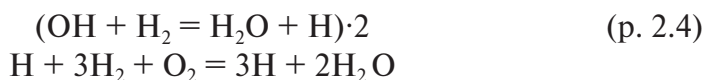
Итоговая реакция показывает, что при протекании реакции количество активных промежуточных веществ (в данном случае атома кислорода) не изменяется.

2.4.2. Цепное горение водорода

Реакцией зарождения цепей является реакция диссоциации атома водорода



Далее идет последовательная цепь реакций:



Складывая эти реакции, причем (p. 2.3) дважды, чтобы исключить из итоговой реакции промежуточные комплексы OH , получим результирующую реакцию (p. 2.4) в виде $H + 3H_2 + O_2 = 3H + 2H_2O$. Из последнего соотношения видно, что вступление одного атома водорода в реакцию параллельно с образованием конечных продуктов вызывает появление трех новых атомов водорода, т. е. имеется процесс разветвления цепей. Дальнейшее развитие цепей обуславливает прогрессивное нарастание свободных атомов и радикалов, поэтому со временем реакция ускоряется, приобретая взрывной характер. Неограниченному возрастанию атомов водорода препятствуют реакции обрыва цепей, это, прежде всего, реакция вида



где М — произвольная третья частица,
и реакция рекомбинации атомов водорода в молекулы



К реакциям быстрого обрыва цепей следует отнести реакцию обрыва цепей на стенке



На установление концентрации атомарного водорода, при котором реакция становится заметной, затрачивается определенное время. Это время получило название индукционного периода реакции. Таким образом, в отличие от всех до сих пор рассмотренных реакций, как обычных, так и цепных, развитие реакции таково, что сначала реакция идет незаметно, потом скорость реакции самопроизвольно возрастает до очень больших, но конечных значений, и только после этого начинает спадать в результате расходования реагирующих веществ.

Когда количество атомарного водорода становится значительным, дальнейшее его возрастание прекращается и реакция должна приобрести стационарное течение. Одновременно прекращается возрастание количества других активных промежуточных продуктов О и ОН.

Для цепных реакций характерна возможность двух различных режимов протекания реакции: стационарного и нестационарного. Обозначим концентрацию активного продукта через x . Изменение этой величины со временем в ряде случаев подчиняется кинетическому уравнению [4]

$$\frac{dx}{d\tau} = n_0 + fx - gx, \quad (2.17)$$

где n_0 , f , g — кинетические константы, которые принято именовать следующим образом: n_0 — скорость зарождения цепей, f — константа скорости процесса разветвления цепей и g — константа скорости процесса обрыва цепей.

Под зарождением цепей подразумевают начальный процесс образования активного продукта из исходных веществ (р. 1); под разветвлением цепей — процесс, в котором одна молекула активного продукта, реагируя с исходными веществами, вызывает образование двух или нескольких молекул активного продукта (р. 2.2) и (р. 2.3); под обрывом цепей — процесс, при котором активный продукт безвозврат-

но уничтожается (р. 2.5)—(р. 2.6) Кроме этих процессов, скорости которых входят в уравнение (2.17), существует еще основной процесс продолжения цепи, при котором одна молекула активного продукта, реагируя с исходными веществами, переводит их в конечные продукты реакции, причем вновь образуется одна молекула активного продукта, т. е. активный продукт регенерируется (р. 2.4). Скорость реакции продолжения цепи (р. 2.4) не входит в уравнение (2.17), так как эта реакция не меняет количества активного продукта: его образуется столько же, сколько и расходуется. Но скорость реакции продолжения цепи определяет скорость основного процесса превращения исходных веществ в конечные продукты реакции.

2.4.3. Стационарное и нестационарное протекание реакции

Решения уравнения (2.17) имеют различный характер в зависимости от соотношения между величинами f и g . При $g > f$ мы будем иметь стационарный режим протекания реакции. Концентрация активного продукта x с течением времени будет стремиться к стационарному значению. После достижения этого значения концентрация активного продукта будет оставаться постоянной и реакция будет протекать с постоянной скоростью

$$W = kX, \quad (2.18)$$

где k — константа скорости реакции продолжения цепи.

В действительности величины n , g и f зависят от концентраций исходных веществ и поэтому медленно изменяются по мере протекания реакции. Поэтому достигнутую концентрацию X правильнее называть не стационарной, а квазистационарной (т. е. почти стационарной) концентрацией активного продукта. Начальное изменение величины x до достижения ею квазистационарного значения X происходит за гораздо более короткий промежуток времени, в течение которого концентрации исходных веществ не успевают заметно измениться.

При $f > g$ мы будем наблюдать совершенно иную картину: нестационарное протекание реакции. Рассмотрим решение уравнения (2.17), Пусть $\varphi = f - g$, тогда уравнение (2.17) будет иметь вид

$$\frac{dx}{d\tau} = n_0 + \varphi x.$$

При $\tau = 0$ $x = 0$. Преобразуем и проинтегрируем данное выражение $\int \frac{dx}{n_0 + \varphi x} = \int d\tau$ или $\frac{1}{\varphi} \ln(n_0 + \varphi x) = \tau + C$. При $\tau = 0$ $x = 0$, $C = \frac{1}{\varphi} \ln n_0$, тогда $\ln \frac{n_0 + \varphi x}{n_0} = \varphi \tau$ или в окончательном виде

$$x = \frac{n_0}{\varphi} (e^{\varphi \tau} - 1). \quad (2.19)$$

В случае, когда концентрация активных веществ при протекании возрастает, как при горении водорода, то концентрация активного продукта экспоненциально возрастает (рис. 2.6). Для времен, больших в сравнении с $1/\varphi$, концентрация активного продукта и скорость реакции будут возрастать со временем по экспоненциальному закону. Начальный период, когда концентрация активного продукта и скорость реакции неизмеримо малы, называется периодом индукции. Продолжительность его порядка $1/\varphi$.

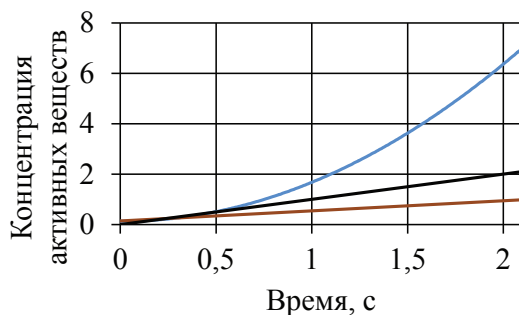


Рис. 2.6. Изменение концентрации активных продуктов со временем

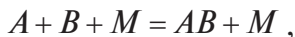
Для случая неразветвленной цепной реакции, когда $\varphi < 1$, выражение (2.19) преобразуется к виду

$$x = \frac{n_0}{\varphi} \left(\frac{1}{e^{-\varphi \tau}} - 1 \right).$$

И при $\tau \rightarrow \infty$ $X = -\frac{n_0}{\varphi} = \frac{n_0}{g-f}$.

Для дальнейшего понимания теории разветвленного цепного воспламенения необходимо проанализировать закономерности обрыва

цепей. Реакция обрыва в объеме осуществляется при тройном соударении по схеме



где A — активный центр, M — молекула, не претерпевающая химического превращения. Эффективная константа скорости реакции зависит по сути дела от концентрации молекул B и M . Введение в смесь инертных добавок будет отражаться на величине константы g .

Обрыв цепей на стенках, происходящий при адсорбции активных центров, зависит как от кинетики адсорбции, так и от диффузии активных центров к стенкам. Активный центр при движении к стенке может вступать в реакцию продолжения или разветвления цепи. Перемещаться к стенке будет уже другой активный центр. Говорят, что цепь движется к стенке. В целом возникающая диффузия активных центров будет описываться обычными соотношениями для диффузии.

Как и при гетерогенном горении, при установившихся условиях число активных центров, доставляемых к поверхности диффузией, равно числу центров, адсорбированных поверхностью, т. е.

$$\alpha_D \cdot (n - n_{\text{ст}}) = \chi_{\text{ст}} \cdot n_{\text{ст}}, \quad (2.20)$$

где α_D — коэффициент диффузионного обмена стенки с газовым объемом (для активных центров); $n_{\text{ст}}$ — концентрация активных центров в непосредственной близости от стенки; $\chi_{\text{ст}}$ — константа скорости адсорбции активных центров. Константа $\chi_{\text{ст}}$ пропорциональна вероятности адсорбции активного центра при ударе его о стенку.

Из выражения (2.19) можно определить концентрацию $n_{\text{ст}}$ и величину $\chi_{\text{ст}} n_{\text{ст}}$:

$$n = \frac{\alpha_D \cdot n}{\chi_{\text{ст}} + \alpha_D} \quad \text{и} \quad \chi_{\text{ст}} \cdot n = \frac{\chi_{\text{ст}} \cdot \alpha_D \cdot n}{\chi_{\text{ст}} + \alpha_D}.$$

Умножив $\chi_{\text{ст}} n_{\text{ст}}$ на площадь поверхности стенок реакционного сосуда S и поделив на его объем V , определим скорость гибели активных центров на стенках в расчете на единицу объема газа:

$$\frac{dn}{d\tau_{\text{ст}}} = \frac{S \cdot \chi_{\text{ст}} \cdot \alpha_D \cdot n}{(\chi_{\text{ст}} + \alpha_D) \cdot V} = \frac{S}{V} \cdot n \cdot \frac{1}{1/\alpha_D + 1/\chi_{\text{ст}}},$$

где $k_1 = \frac{S \cdot \chi_{\text{ст}} \cdot \alpha_D}{(\chi_{\text{ст}} + \alpha_D) \cdot V} = \frac{S}{V} \cdot \frac{1}{1/\alpha_D + 1/\chi_{\text{ст}}}$ — приведенная объемная константа скорости гибели активного центра на стенках.

Можно ввести в рассмотрение две крайние области реагирования: кинетическую и диффузионную. Если $\chi_{\text{ст}} \ll \alpha_D$ (кинетическая область), то

$$k_1 = \frac{S \cdot \chi_{\text{ст}}}{V} \approx \frac{\chi_{\text{ст}}}{L},$$

где L — характерный размер реакционного сосуда (например, диаметр цилиндрического сосуда).

Если же $\chi_{\text{ст}} \gg \alpha_D$ — (диффузионная область), то

$$k_1 = \frac{S \cdot \alpha_D}{V} \approx \frac{D}{L^2}, \text{ т. к. } \alpha_D = \frac{Sh \cdot D}{L} \sim \frac{D}{L}.$$

Здесь D — коэффициент диффузии активного центра.

Для газовых смесей, реагирующих по цепному механизму, характерна специфическая зависимость пределов воспламенения от давления и температуры. Эта зависимость для стехиометрической смеси водорода с кислородом представлена на рис. 2.7. Кривая ограничивает область воспламенения, носящую название полуострова воспламенения.

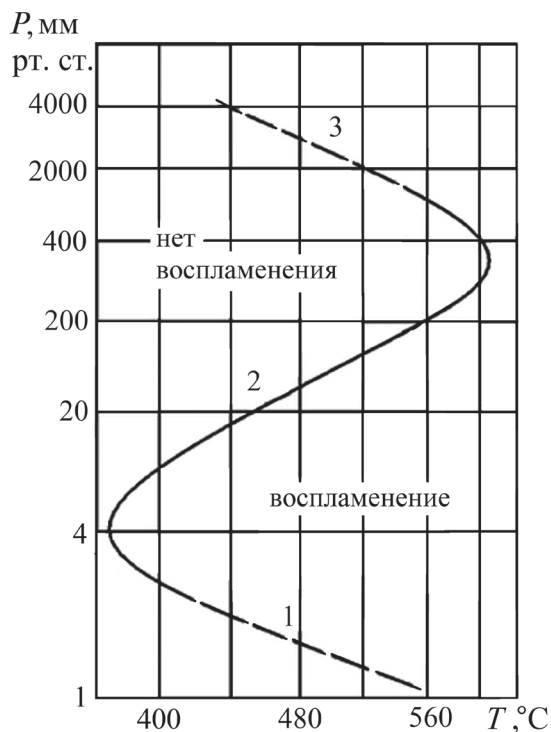


Рис. 2.7. Полуостров воспламенения для стехиометрической смеси реакции водорода с кислородом

Первый и третий пределы частично экстраполированы. Если точки, отвечающие давлению и температуре, попадают в эту область, то данная смесь воспламеняется, протекает бурная взрывная реакция. Вне полуострова воспламенения реакция носит стационарный характер и протекает с очень небольшой скоростью. Пределы воспламенения отвечают условию $\phi = 0$. Положение первого (нижнего) предела воспламенения зависит от размера сосуда и материала стенок. Нижняя граница воспламенения определяется равенством скоростей реакций обрыва реакций на стенках сосуда и реакций разветвления цепей. При этом чем меньше давление (больше длина свободного пробега, тем выше температура воспламенения.

Второй предел воспламенения не зависит от размера и материала сосуда. На положение второго предела влияют добавки к смеси посторонних инертных примесей. Второй предел определяется равенством скоростей реакций разветвления цепей и реакций обрыва цепей в объеме сосуда.

Второй предел обуславливается гомогенными реакциями, протекающими в кинетической области. Скорости процессов в области медленного окисления вблизи пределов невелики, выгорание водорода происходит медленно. Скорость выгорания водорода резко возрастает в области воспламенения. Второй предел можно смещать за счет изменения содержания в смеси кислорода или водорода (от состава смеси зависит и нижний предел), а также за счет введения инертных добавок (например, йода), увеличивающих обрыв цепей в объеме. В последнем случае второй предел смещается в область более низких давлений. При разбавлении смеси азотом второй предел, наоборот, смещается в область более высоких давлений. Оказывается, что молекулы азота не участвуют в реакции обрыва цепи и в разбавленной азотом смеси соударения с молекулами, приводящими к реакции обрыва, происходят реже.

Добавка к смеси активных центров (например, за счет электрического разряда, приведшего к появлению атомарного водорода) повышает скорость горения и смещает весь полуостров воспламенения влево (в область более низких температур) с некоторым понижением первого (нижнего) предела и повышением второго. Аналогично действуют ультрафиолетовые световые лучи, способствующие распаду исходных веществ.

На рис. 2.7 представлен также третий предел, расположенный в области сравнительно высоких давлений, где столкновения молекул происходят гораздо чаще. Реакция горения протекает здесь достаточно ин-

тенсивно, хотя активные центры гибнут при тройных столкновениях в объеме. Однако в таких условиях для развития реакции (воспламенения) необходимо интенсивное повышение температуры. Такое повышение наблюдается лишь тогда, когда приход теплоты вследствие реакции превышает отвод его к стенкам. В этом случае воспламенение носит тепловой характер. Вблизи первого и второго пределов разогрев при воспламенении практически отсутствует из-за относительно большого отвода теплоты через стенки. Развитие реакции целиком обязано разветвлению цепей. Тепловой механизм воспламенения может проявляться лишь при слабом влиянии стенок — в районе третьего предела.

Вблизи третьего предела может проявляться и цепной механизм воспламенения, хотя бы в качестве инициатора теплового взрыва. Активный центр Н уже не может играть роли: он гибнет согласно реакции (р. 2.5) ($\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} = \text{HO}_2 + \text{M}$). Однако получающийся при этом радикал HO_2 тоже может выступать как активный центр и давать конечный продукт — водяной пар. $\text{HO}_2 + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H} = \text{H}_2\text{O} + \text{OH}$. Эта реакция может привести к повышению температуры, разогреву смеси и последующему тепловому воспламенению.

2.5. Окисление азота при горении

Задачей экспериментального исследования [5] являлось выяснение вопроса: связано ли образование оксидов азота при горении и взрывах только с развивающейся при процессе высокой температурой или оно находится в более тесной связи с химическим механизмом горения.

Для выяснения механизма реакции была изучена зависимость выхода окиси азота от состава смеси и начальной ее температуры, т. е. от тех факторов, которые непосредственно определяют максимальную температуру взрыва.

2.5.1. Количество окиси азота, образующееся при взрыве различных смесей при низком начальном давлении

Методика работы. Следует отметить, что экспериментальная работа выполнялась в сороковые годы прошлого века с чрезвычайно скудными возможностями измерений. Тем не менее, эксперимент поставлен

очень тщательно, а главное — экспериментаторы и теоретики прекрасно понимали, что и в каких условиях следует измерять.

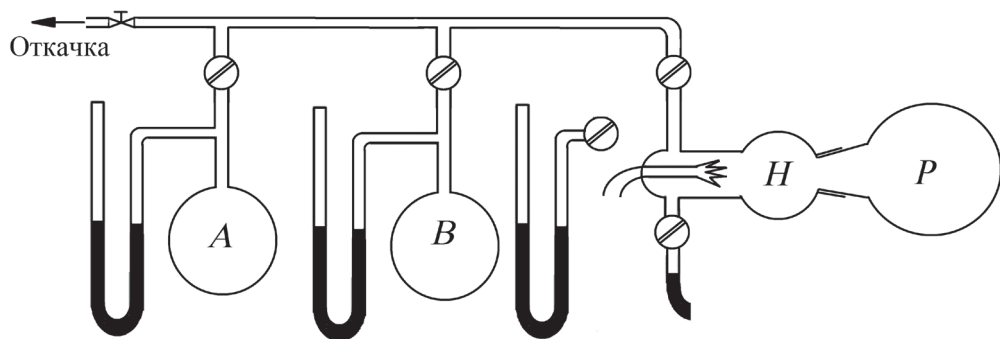


Рис. 2.8. Схема взрывной экспериментальной установки

Принципиальная схема установки представлена на рис. 2.8. В колбах *A* и *B* приготавливались смеси тщательно очищенных и осушенных газов (горючие газы и окислитель). Сменные реакционные колбы *P* присоединялись на шлифе. Взрывчатая смесь в колбе *P* приготавливалась смешением определенных количеств смесей из *A* и *B*. После приготовления смеси взрыв вызывался нагреванием нихромовой спирали *H*. Начальное давление не превосходило 250–300 мм рт. ст., в противном случае колба *P* разрывалась. Объем колбы *P* измерялся точно и составлял для различных колб от 2,8 до 3,2 л. После взрыва колбу *P* снимали со шлифа, причем в нее попадал воздух, далее вливали порцию в 20 см³ 5-процентной перекиси водорода и колбу герметически закупоривали. Через несколько часов азотную кислоту титровали 0,1 % раствором NaOH с метилоранжем; контрольными опытами определяли содержание кислоты в перекиси, и это количество вычитали из результата. При окислении NO кислородом воздуха и поглощении водой образуются HNO₃ и HNO₂; HNO₂ окисляется перекисью до HNO₃, что необходимо, так как HNO₂ разрушает метилоранж.

Непосредственно в результате опыта определяли количество окиси азота; зная объем колбы, можно выразить полученное количество в молекулярных процентах, отнесенных к молю взрывчатой смеси (т. е. в объемных процентах, отнесенных к начальному объему смеси).

Таким образом, была изучена зависимость количества окиси азота от состава смеси при взрывах смесей различных горючих: H₂, CO, C₂H₄,

CH_4 с кислородом и азотом. Во всех смесях, за исключением наиболее разбавленных, при данном проценте горючего количество NO пропорционально $\sqrt{N_2 \cdot O_2'}$, где O_2' — концентрация кислорода в продуктах горения. Отношение $\frac{\text{NO}}{\sqrt{N_2 \cdot O_2'}}$ закономерно растет с ростом

содержания горючего в смеси, т. е. с ростом температуры горения; при приблизительно одинаковой температуре оно примерно одинаково для различных горючих газов. Такое отсутствие какой-либо химической специфики оказалось аргументом в пользу термического характера окисления азота [5].

Дополнительно было исследовано образование окиси азота в пламени горелки при горении светильного газа в смеси кислорода и воздуха. Отбором газа на анализ из различных мест трубки удалось показать, что образование окиси азота протекает и после окончания горения топлива в высокотемпературной зоне, в которой уже нет горючих веществ и нет реакции горения. Эти опыты прямо доказывают термическую природу реакций.

2.5.2. Механизм реакции термического окисления азота

По предложению Н. Н. Семенова [5] был рассмотрен цепной механизм окисления азота.

Рассматривают две обратимые реакции:



Константу скорости прямой первой реакции (2.20) обозначим k_1 , константу скорости обратной реакции — k_3 , константу скорости второй реакции (2.22) k_2 ; обратной реакции — k_4 . Далее введем обозначения констант равновесия реакций (2.21) и (2.22) K_1 и K_2 , свяжем их с константами скоростей и дадим выражения констант равновесия при высоких температурах.

$$K_1 = \frac{\text{NO} \cdot \text{N}}{\text{N}_2 \cdot \text{O}} = \frac{k_1}{k_3} = \frac{32}{9} \exp\left(-\frac{47000}{RT}\right), \quad (2.23)$$

$$K_2 = \frac{\text{NO} \cdot \text{O}}{\text{O}_2 \cdot \text{N}} = \frac{k_2}{k_4} = 6 \exp\left(-\frac{4000}{RT}\right). \quad (2.24)$$

Здесь энергии активации реакций (2.21) и (2.22) соответственно равны 47 и 4 ккал/моль, предэкспоненциальные множители соответственно 32/9 и 6. В системе СГС универсальная газовая постоянная составляет 1,98 кал/моль.

Отметим тождество

$$K_1 \cdot K_2 = K^2 = \frac{k_1}{k_3} \cdot \frac{k_2}{k_4} = \frac{\text{NO} \cdot \text{N}}{\text{N}_2 \cdot \text{O}} \cdot \frac{\text{NO} \cdot \text{O}}{\text{O}_2 \cdot \text{N}} = \frac{\text{NO}^2}{\text{N}_2 \cdot \text{O}_2}, \quad (2.25)$$

откуда получим выражение для константы равновесия в виде

$$K = \sqrt{\frac{32}{9} \cdot 6 \cdot \exp\left(-\frac{47000 + 4000}{RT}\right)} \approx \frac{8}{\sqrt{3}} \exp\left(-\frac{21400}{RT}\right).$$

Энергия активации константы равновесия $E = (E_1 - E_2)/2 = (47000 - 4000)/2 = (43000)/2 \approx 21400$ ккал/моль. Величина предэкспоненциального множителя $k_0 = \sqrt{\frac{32}{9} \cdot 6} = \sqrt{\frac{64}{3}} = \frac{8}{\sqrt{3}}$. В системе СИ ве-

личина энергии активации константы равновесия составит 90 кДж/моль.

Общие кинетические уравнения позволяют записать выражения для скорости реакций:

$$\frac{d\text{NO}}{d\tau} = k_1 \text{O} \cdot \text{N}_2 + k_2 \text{N} \cdot \text{O}_2 - k_3 \text{N} \cdot \text{NO} - k_4 \text{O} \cdot \text{NO}; \quad (2.26)$$

$$\frac{d\text{O}}{d\tau} = -\frac{d\text{N}}{d\tau} = -k_1 \text{O} \cdot \text{N}_2 + k_2 \text{N} \cdot \text{O}_2 + k_3 \text{N} \cdot \text{NO} - k_4 \text{O} \cdot \text{NO}. \quad (2.27)$$

Считая концентрации атомов кислорода и азота постоянными, приравняем последнее выражение (2.27) нулю и выразим при помощи его концентрацию N через O

$$\text{N} = \text{O} \frac{k_1 \cdot \text{N}_2 + k_4 \cdot \text{NO}}{k_2 \cdot \text{O}_2 + k_3 \cdot \text{NO}}. \quad (2.28)$$

Подставляя полученное выражение (2.27) для N в уравнение (2.24), получим

$$\begin{aligned}
\frac{dNO}{d\tau} &= O \cdot (k_1 \cdot N_2 - k_4 \cdot NO) + N \cdot (k_2 \cdot O_2 - k_3 \cdot NO) = \\
&= O \cdot (k_1 \cdot N_2 - k_4 \cdot NO) + O \cdot (k_2 \cdot O_2 - k_3 \cdot NO) \cdot \frac{k_1 \cdot N_2 + k_4 \cdot NO}{k_2 \cdot O_2 + k_3 \cdot NO} = \\
&= O \cdot \frac{(k_1 \cdot N_2 - k_4 \cdot NO) \cdot (k_2 \cdot O_2 + k_3 \cdot NO)}{k_2 \cdot O_2 + k_3 \cdot NO} + O \cdot \frac{(k_2 \cdot O_2 - k_3 \cdot NO) \cdot (k_1 \cdot N_2 + k_4 \cdot NO)}{k_2 \cdot O_2 + k_3 \cdot NO} = \\
&= O \cdot \frac{k_1 k_2 \cdot N_2 O_2 - k_3 k_4 \cdot NO^2 + k_1 k_3 \cdot N_2 \cdot NO - k_2 k_4 O_2 \cdot NO}{k_2 \cdot O_2 + k_3 \cdot NO} + \\
&+ O \cdot \frac{k_1 k_2 \cdot N_2 O_2 - k_3 k_4 \cdot NO^2 - k_1 k_3 \cdot N_2 \cdot NO + k_2 k_4 O_2 \cdot NO}{k_2 \cdot O_2 + k_3 \cdot NO} = \\
&= 2 \cdot O \cdot \frac{k_1 k_2 \cdot N_2 O_2 - k_3 k_4 \cdot NO^2}{k_2 \cdot O_2 + k_3 \cdot NO}.
\end{aligned}$$

Пренебрежем в знаменателе членом $k_3 NO$ по сравнению с $k_2 O_2$ и используем соотношения между константами скорости и константами равновесия; положим, наконец, что концентрация атомного кислорода определяется химическим равновесием диссоциации молекулярного кислорода для реакции



В этих предположениях для скорости реакции оксида азота получим

$$\begin{aligned}
\frac{dNO}{d\tau} &= 2 \cdot K_0 \sqrt{O_2} \frac{k_1 k_2 \cdot N_2 O_2 - k_3 k_4 \cdot NO^2}{k_2 \cdot O_2} = \\
&= 2 K_0 k_1 \cdot N_2 \sqrt{O_2} - 2 \cdot K_0 \frac{k_3 k_4 \cdot NO^2}{k_2 \cdot O_2}.
\end{aligned} \tag{2.29}$$

Учитывая, что $K^2 = \frac{k_1}{k_3} \cdot \frac{k_2}{k_4}$, выражение преобразуется к виду

$$\begin{aligned}
\frac{dNO}{d\tau} &= 2 K_0 k_1 \cdot N_2 \sqrt{O_2} - 2 \cdot K_0 \frac{k_1 \cdot NO^2}{K^2 \cdot \sqrt{O_2}} = \\
&= \frac{2 \cdot K_0 \cdot k_1}{K^2 \cdot \sqrt{O_2}} \{K^2 \cdot N_2 \cdot O_2 - NO^2\} = \\
&= \frac{2 \cdot K_0 \cdot k_1}{K^2 \cdot \sqrt{O_2}} \{ \{NO\}^2 - NO^2 \}.
\end{aligned} \tag{2.30}$$

Здесь $\{\text{NO}\}$ — равновесная концентрация оксидов азота.

Зависимость константы скорости от концентрации кислорода не могла быть убедительно проверена на экспериментальном материале, относящемся к смесям с избытком кислорода, так как в них пределы изменения концентрации кислорода недостаточно широки; впрочем, наблюдаемые расхождения между данными в смесях с большим содержанием кислорода и воздушных смесях с малым избытком кислорода качественно согласуются с предсказанием цепной теории. Выражение для скорости окисления азота вдали от равновесия по цепной теории

$$\frac{d\text{NO}}{d\tau} = 2K_0k_1 \cdot N_2\sqrt{O_2}$$

имеет очень простой смысл: $K_0\sqrt{O_2}$ — это концентрация атомного кислорода; произведение $K_0k_1 \cdot N_2\sqrt{O_2}$ — скорость первой реакции цепной схемы (2.20); каждая реакция атома кислорода с молекулой азота ведет к образованию двух молекул NO, первой — при этой реакции и второй — при реакции образовавшегося атома N с молекулой O_2 ; однако именно первая реакция, $O+N_2 \xrightleftharpoons[k_3]{k_1} NO+N$, как эндотер-

мическая, определяет скорость всего процесса в целом. Теплота активации окисления азота — 129 ккал складывается из затрат энергии, необходимой для образования одного атома кислорода — 61 ккал, которая определяет температурную зависимость K_0 в интервале 2000–3000 °K, и теплоты активации реакции атома кислорода с молекулой азота — 68 ккал.

Весьма интересно, с точки зрения общей кинетики, что и для таких простых в прочных молекул, как кислород и азот, цепной механизм оказывается кинетически более выгодным, нежели прямая реакция при соударении двух молекул.

Окончательное выражение скорости реакции с наиболее вероятными значениями констант

$$\frac{d\text{NO}}{d\tau} = \frac{5 \cdot 10^{11}}{\sqrt{O_2}} e^{-\frac{86000}{RT}} \left\{ O_2 N_2 \cdot \frac{64}{3} e^{-\frac{43000}{RT}} - \text{NO}^2 \right\}, \quad (2.31)$$

(время выражено в секундах, концентрация в грамм·молях на литр); в скобках стоит разность квадратов равновесной и действительной концентрации оксидов азота. В выражении (2.30) квадрат константы равно-

весия равен $K^2 = \frac{64}{3} e^{\frac{43000}{1,98T}} = \frac{64}{3} e^{\frac{180000}{8,314T}}$, в зависимости от размерности энер-

гии активации. Комплекс $\frac{K_0 \cdot k_1}{K^2} = 2,5 \cdot 10^{11} \cdot e^{\frac{86000}{1,98T}}$, (г·моль/л)^{-0,5}/с,

энергия активации равна 86 ккал/моль или 360 кДж/моль.

Проинтегрируем выражение (2.30) в изотермических условиях [6]. Для этого приведем уравнение к безразмерному виду. Для этого введем безразмерные переменные: безразмерную концентрацию $\sigma = \text{NO}/\{\text{NO}\}$, равную отношению текущей и равновесной концентрации, и безразмерное время $\xi = \frac{2 \cdot K_0 \cdot k_1}{K^2 \cdot \sqrt{O_2}} \cdot \{\text{NO}\}^2 \cdot \tau$.

Тогда уравнение (2.30) будет иметь следующий вид:

$$\frac{d\sigma}{1-\sigma^2} = d\xi.$$

Интегрирование данного уравнения приводит к выражению

$$\frac{1}{2} \cdot \ln \frac{1+\sigma}{1-\sigma} = \xi + C,$$

где постоянная интегрирования C — при начальных условиях $\tau = 0$, $\xi = 0$ и $\sigma = 0$ также будет равна $C = 0$. После преобразования получим выражение для изменения концентрации оксидов азота в безразмерном виде

$$\sigma = \frac{\exp(2 \cdot \xi) - 1}{\exp(2 \cdot \xi) + 1}.$$

После приведения к размерному виду получим в окончательном виде:

$$\text{NO} = \{\text{NO}\} \cdot \frac{\exp\left(\frac{4 \cdot K_0 \cdot k_1}{K^2} \cdot \frac{\{\text{NO}\}}{\sqrt{O_2}} \tau\right) - 1}{\exp\left(\frac{4 \cdot K_0 \cdot k_1}{K^2} \cdot \frac{\{\text{NO}\}}{\sqrt{O_2}} \tau\right) + 1}. \quad (2.32)$$

В изотермических условиях достигнутая концентрация оксидов азота будет всегда меньше единицы.

Для неизотермических условий необходимо совместное решение дифференциальных уравнений, описывающих изменение температур и концентраций O_2 и NO .

При сжигании в топке котла концентрация кислорода на выходе из топки может быть рассчитана (моль/л, кмоль/м³) как

$$O_2 = 0,21(\alpha - 1) \frac{V^0}{V_r} \cdot \frac{p}{RT}, \quad (2.33)$$

а концентрация азота

$$N_2 = 0,79\alpha \frac{V^0}{V_r} \cdot \frac{p}{RT}. \quad (2.34)$$

В грамм-молях на литр концентрация кислорода и азота будет в 22,4 раза меньше. Время пребывания продуктов сгорания в топке определяется очевидным выражением

$$\tau = \frac{V_r \cdot 273}{BV_r T}, \quad (2.35)$$

где V_r — объем топки, м³; B — расход топлива, кг/с, V_r — объем продуктов сгорания.

Учитывая, что в топках парогенераторов максимальная температура газов $T_m \approx (0,80 \div 0,87) T_a$, а температура на выходе из топки $T''_r \approx (0,70 \div 0,75) T_a$, в первом приближении можем считать топку изотермической и принимать температуру по всей высоте топки равной T_m .

Поскольку концентрацию оксидов азота в продуктах сгорания измеряют при комнатной температуре и для сухих газов, то концентрацию, рассчитанную по выражению (2.32), необходимо привести к нормальным условиям и желательно выразить в мг/м³

$$NO_{np} = NO \cdot \mu_{NO} \cdot \frac{V_r}{V_r^{сyx}} \cdot \frac{T}{273} \cdot 10^6. \quad (2.36)$$

2.5.3. Образование оксидов азота при сжигании твердых топлив [6]

Будем считать, что азот топлива, выделяющийся при термическом разложении углеводородов, находится в атомарном состоянии и что именно он определяет развитие указанных цепных реакций. В первом приближении считаем, что концентрация атомарного азота $C_{(N,0)}$ постоянна и равна его выходу в результате термического разложения.

Можно считать, что скорость изменения концентраций O и N меньше, чем скорость изменения концентрации NO. Тогда будем иметь

$$\frac{dNO}{d\tau} = N_T \cdot (k_2 \cdot O_2 - k_3 \cdot NO) + O_T \cdot (k_1 \cdot N_2 - k_4 \cdot NO). \quad (2.37)$$

Дополнительное количество атомарного кислорода, который генерирует азот, находим из баланса

$$N_T \cdot (k_2 \cdot O_2 + k_3 \cdot NO) = O_T \cdot (k_1 \cdot N_2 + k_4 \cdot NO).$$

Отсюда

$$O_T = N_T \cdot \frac{(k_2 \cdot O_2 + k_3 \cdot NO)}{(k_1 \cdot N_2 + k_4 \cdot NO)}. \quad (2.38)$$

Уравнение (2.37) преобразуется к виду

$$\begin{aligned} \frac{dNO}{d\tau} &= N_T \cdot (k_2 \cdot O_2 - k_3 \cdot NO) + N_T \cdot (k_1 \cdot N_2 - k_4 \cdot NO) \cdot \frac{(k_2 \cdot O_2 + k_3 \cdot NO)}{(k_1 \cdot N_2 + k_4 \cdot NO)} = \\ &= N_T \cdot \left[k_1 \cdot N_2 \cdot \frac{(k_2 \cdot O_2 + k_3 \cdot NO)}{(k_1 \cdot N_2 + k_4 \cdot NO)} + k_2 \cdot O_2 - k_3 \cdot NO - k_4 \cdot NO \cdot \frac{(k_2 \cdot O_2 + k_3 \cdot NO)}{(k_1 \cdot N_2 + k_4 \cdot NO)} \right]. \end{aligned}$$

Учитывая, что $k_1 N_2 \gg k_4 NO$, после преобразований получаем:

$$\begin{aligned} \frac{dNO}{d\tau} &= \\ &= N_T \cdot \left[k_1 \cdot N_2 \cdot \frac{(k_2 \cdot O_2 + k_3 \cdot NO)}{k_1 \cdot N_2} + k_2 \cdot O_2 - k_3 \cdot NO - k_4 \cdot NO \cdot \frac{(k_2 \cdot O_2 + k_3 \cdot NO)}{k_1 \cdot N_2} \right] = \\ &= N_T \cdot \left[k_2 \cdot O_2 + k_3 \cdot NO + k_2 \cdot O_2 - k_3 \cdot NO - k_4 \cdot NO \cdot \frac{(k_2 \cdot O_2 + k_3 \cdot NO)}{k_1 \cdot N_2} \right] = \\ &= N_T \cdot \left[2 \cdot k_2 \cdot O_2 - \frac{k_3 \cdot k_4 \cdot NO^2}{k_1 \cdot N_2} - \frac{k_2 \cdot k_4 \cdot O_2 \cdot NO}{k_1 \cdot N_2} \right] = \\ &= k_2 \cdot O_2 \cdot N_T \cdot \left[2 - \frac{k_3 \cdot k_4 \cdot NO^2}{k_1 \cdot k_2 \cdot O_2 \cdot N_2} - \frac{k_2 \cdot k_4 \cdot O_2 \cdot NO}{k_1 \cdot k_2 \cdot O_2 \cdot N_2} \right]. \end{aligned}$$

Поскольку константа равновесия реакции образования оксидов азота равна $K = \frac{k_1 \cdot k_2}{k_3 \cdot k_4}$, а равновесная концентрация $\{NO\} = K^2 \cdot O_2 \cdot N_2$,

то получим

$$\frac{d\text{NO}}{d\tau} = k_2 \cdot \text{O}_2 \cdot N_m \cdot \left[2 - \frac{\text{NO}^2}{\{\text{NO}\}^2} - \frac{k_4 \cdot \text{NO}}{k_1 \cdot N_2} \right]. \quad (2.39)$$

Если учесть, что $k_1 N_2 \gg k_4 \text{NO}$ и $\frac{k_4 \cdot \text{NO}}{k_1 \cdot N_2} \ll 2$, то в окончательном виде получим уравнение

$$\frac{d\text{NO}}{d\tau} = k_2 \cdot \text{O}_2 \cdot N_T \cdot \left[2 - \frac{\text{NO}^2}{\{\text{NO}\}^2} \right]. \quad (2.40)$$

Пусть $\sigma_{\text{NO}} = \text{NO}/\{\text{NO}\}$ — безразмерная концентрация окислов азота, а $Ho = k_2 \cdot \text{O}_2 \cdot N_T \cdot \tau / \{\text{NO}\}$ — безразмерное время, то уравнение изменения концентрации окислов азота в безразмерном виде примет вид

$$\frac{d\sigma_{\text{NO}}}{dHo} = 2 - \sigma_{\text{NO}}^2. \quad (2.41)$$

Для изотермической топки

$$\sigma_{\text{NO}} = \sqrt{2} \frac{\exp 2\sqrt{2}Ho - 1}{\exp(2\sqrt{2}Ho) + 1}. \quad (2.42)$$

Концентрация азота, моль/м³, полученного в результате термического разложения топлива, равна

$$N_T = \beta \cdot \frac{N^p \cdot 273}{14 \cdot V_r \cdot T}, \quad (2.43)$$

где β — поправка на степень конверсии азота топлива; $\beta = 0,02$ для кузнецкого угля; $0,4$ — для торфа в топке с амбразурами; $0,5$ — для мазута.

Равновесная концентрация окислов азота легко определяется по выражению (2.25) с расчетом концентраций кислорода и азота по формулам (2.33) и (2.34), время пребывания продуктов сгорания в топке определяется по формуле (2.35).

Константу скорости реакции окисления атомарного азота кислородом k_2 для различных топлив в широком диапазоне изменения коэффициента избытка воздуха и температуры процесса можно представить экспериментальной зависимостью

$$k_2 = 4,0 \cdot 10^{19} \exp\left(-\frac{540,1 \cdot 10^6}{RT}\right). \quad (2.44)$$

2.6. Примеры решения задач

Задача 2.1

Определить энергию активации и предэкспоненциальный множитель, если известно, что при $t_1 = 700$ °С константа скорости реакции равна $k_1 = 4,4 \cdot 10^3$ 1/с, а при температуре $t_2 = 900$ °С константа скорости $k_2 = 7,2 \cdot 10^3$ 1/с.

Логарифмируя выражение для константы скорости химического реагирования при температуре T_1 и T_2 , получим $\ln k_1 = \ln k_0 - \frac{E}{RT_1}$ и

$\ln k_2 = \ln k_0 - \frac{E}{RT_2}$. Вычитая из второго выражения первое, получим

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right), \text{ отсюда}$$

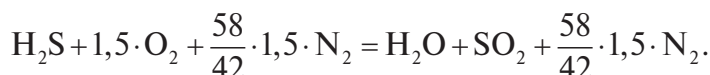
$$E = \frac{R \cdot \ln(k_2/k_1)}{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)} = \frac{8,314 \cdot \ln(7,2/4,4)}{\left(\frac{1}{973} - \frac{1}{1173} \right)} = 32970 \text{ Дж/моль};$$

$$k_0 = \frac{k_1}{\exp\left(\frac{E}{RT_1}\right)} = 1,29 \cdot 10^5.$$

Задача 2.2

Определить, чему равна концентрация H_2S в смеси с воздухом, обогащенным кислородом до концентрации $\text{O}_2 = 42\%$, при которой скорость реакции окисления сероводорода будет максимальна.

Реакция окисления сероводорода:



Максимальная скорость горения достигается в стехиометрической смеси.

$$r_{\text{SO}_2} = \frac{1}{1 + 1,5 + 1,5 \cdot \frac{58}{42}} = 0,219.$$

Задача 2.3

Пусть константа скорости прямой мономолекулярной реакции определяется выражением $k_1 = 28 \cdot \exp(-50000/(RT))$, константа скорости обратной реакции $k_2 = 55 \cdot \exp(-62000/(RT))$. Как со временем будут изменяться концентрации исходного вещества и продукта реакции при температуре реакции 900°C ?

$$k_1 = 28 \cdot \exp\left(-\frac{50000}{RT}\right) = 28 \cdot \exp\left(-\frac{50000}{8,314 \cdot 1173}\right) = 0,17 \text{ с}^{-1};$$

$$k_2 = 55 \cdot \exp\left(-\frac{62000}{RT}\right) = 55 \cdot \exp\left(-\frac{62000}{8,314 \cdot 1173}\right) = 0,1 \text{ с}^{-1}.$$

При $\tau = 1$ с концентрация продукта реакции составит

$$c = \frac{1}{1 + \frac{k_2}{k_1}} \{1 - \exp[-(k_1 + k_2) \cdot \tau]\} = \frac{1}{1 + \frac{0,17}{0,1}} \{1 - \exp[-(0,17 + 0,1) \cdot 1]\} = 0,15 \text{ с}.$$

Результаты расчетов изменения концентраций со временем приведены в табл. 2.3 и на рис. 2.9.

Таблица 2.3

τ	с	0	1	3	5	7	9	11	13	15	17	19	21	23
a	доли	1	0,85	0,65	0,54	0,47	0,42	0,40	0,39	0,38	0,37	0,37	0,37	0,37
c	доли	0	0,15	0,35	0,46	0,53	0,58	0,60	0,61	0,62	0,63	0,63	0,63	0,63

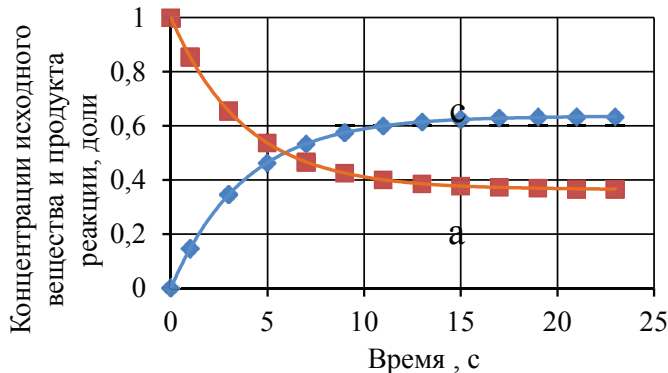


Рис. 2.9. Изменения концентраций исходного вещества и продуктов реакции со временем

Рассчитать равновесную концентрацию оксидов азота в зависимости от коэффициента избытка воздуха при сжигании природного газа

в адиабатных условиях. Задан природный газ Уренгой — Сургут — Челябинск. Характеристики газа: теплота сгорания $Q_n^p = 35,8$ МДж/м³, теоретически необходимое количество воздуха $V^0 = 9,4948$ м³/м³, теоретический объем продуктов сгорания $V_r^0 = 10,675$ м³/м³, теоретический объем сухих продуктов сгорания $V_r^{cux} = 8,51$ м³/м³.

По таблицам энтальпий [1] для данного газа строим зависимости энтальпии воздуха и теоретических продуктов сгорания в зависимости от температуры (рис. 2.10).

$t, ^\circ\text{C}$	0	200	400	600	800	1000	1200	1400	1600	1800
$I_r^0, \text{кДж/м}^3$	0	2535	5146	7181	10720	13653	16654	19711	22816	25940
$I_b^0, \text{кДж/м}^3$	0	2979	6105	9378	12847	16444	20139	23869	29684	31651

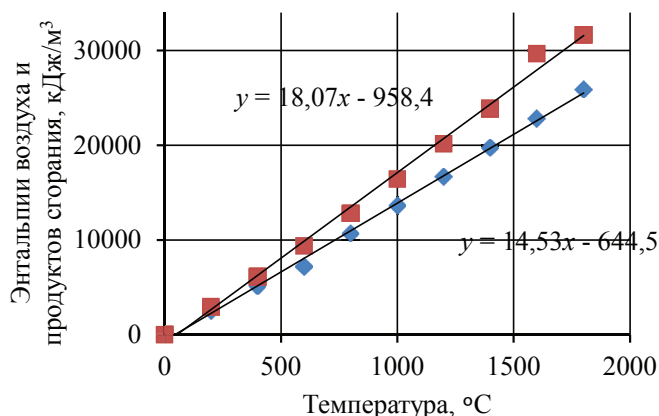


Рис. 2.10. Зависимость энтальпии теоретических объемов продуктов сгорания и энтальпии теоретического количества воздуха от температуры

Получаем аппроксимационные зависимости для воздуха $I_b^0 = 14,533 \cdot t - 644,51$ кДж/м³ и для продуктов сгорания $I_r^0 = 18,076 \cdot t - 958,42$ кДж/м³. Адиабатная температура с использованием данных аппроксимаций может быть рассчитана при условии, что вся теплота сгорания перешла в энтальпию продуктов сгорания

$$Q_n^p = I_r^0 + (\alpha - 1)I_b^0 = 18,076 \cdot t - 958,42 - 14,533 \cdot t + 644,51 + (14,533 \cdot t - 644,51) \cdot \alpha.$$

При теплоте сгорания 35800 кДж/м³ после преобразований получим выражение

$$t = \frac{Q_p + 313,91 + 644,51 \cdot \alpha}{3,543 + 14,533 \cdot \alpha}.$$

Зависимость адиабатной температуры от коэффициента избытка воздуха, определенная по данному выражению, приведена на рис. 2.11.

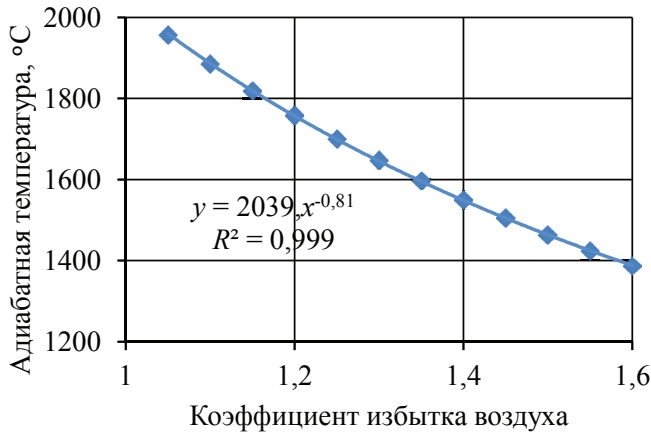


Рис. 2.11. Зависимость адиабатной температуры продуктов сгорания от коэффициента избытка воздуха при сжигании природного газа

Объем продуктов сгорания в зависимости от коэффициента избытка воздуха составит $V_r = V_r^0 + (\alpha - 1) \cdot V^0 = 10,675 + (\alpha - 1) \cdot 9,4948$ при $\alpha = 1,1$ $V_r = 11,62 \text{ м}^3/\text{м}^3$.

Расчет концентраций кислорода, азота и равновесной концентрации оксидов азота проводим по выражениям:

$$O_2 = 0,21(\alpha - 1) \frac{V^0}{V_r} \cdot \frac{p}{RT} = 1,104 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л (кмоль/м}^3\text{)},$$

при $\alpha = 1,1$ $O_2 = 1,09 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л (кмоль/м}^3\text{)}$.

$$N_2 = 0,79\alpha \frac{V^0}{V_r} \cdot \frac{p}{RT} = 0,419 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л (кмоль/м}^3\text{)},$$

при $\alpha = 1,1$ $N_2 = 4,528 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л (кмоль/м}^3\text{)}$.

При $\alpha = 1,1$ $T_a = 2159 \text{ К}$.

$$NO = \sqrt{O_2 N_2 \cdot \frac{64}{3} e^{\frac{-180000}{RT}}} = 2,15 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л (кмоль/м}^3\text{)},$$

при $\alpha = 1,1$ $NO = 2,15 \cdot 10^{-5}$ моль/л (кмоль/м³).

Поскольку концентрация оксидов азота рассчитана для реальных условий, ее следует привести к нормальным условиям

$$NO_{\text{пр}} = NO \cdot \mu_{NO} \cdot \frac{T}{273} \cdot 10^3 = 5,48 \text{ г/м}^3.$$

Зависимость равновесной концентрации оксидов, приведенной к нормальным условиям, от коэффициента избытка воздуха представлена на рис. 2.12.

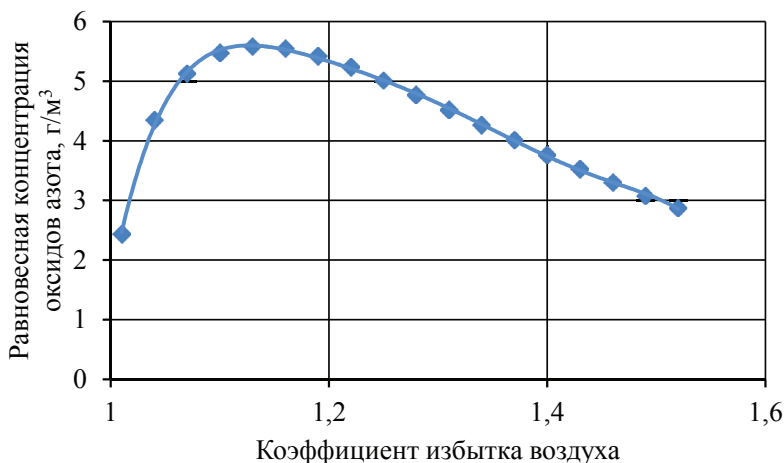


Рис. 2.12. Зависимость равновесной концентрации оксидов азота от коэффициента избытка воздуха

3. Процессы воспламенения

3.1. Процесс самовоспламенения, тепловой взрыв

3.1.1. Температура самовоспламенения газовой смеси

Пусть некоторый объем газа V заключен в сосуд, стенки которого поддерживаются при заданной температуре T_s . Предположим, что при реакции температура в объеме везде одинакова и равна T . Если тепловой эффект реакции, равен Q , то скорость выделения тепла в сосуде равна [3]

$$q_1 = Q \cdot W \cdot V, \text{ кВт},$$

где W — скорость реакции, $\text{кг}/(\text{м}^3 \cdot \text{с})$, которая может быть рассчитана как

$$W = k_0 c^v \exp\left(-\frac{E}{RT}\right). \quad (3.1)$$

Здесь c — массовая концентрация вещества, и поэтому

$$q_1 = Q V k_0 c^v \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \text{ кВт}. \quad (3.2)$$

Эта теплота идет частично на нагревание газа, частично теряется через стенки сосуда. Количество потерянного тепла, кВт, можно представить в виде

$$q_2 = \alpha S (T - T_s). \quad (3.3)$$

Предположение, что внутри сосуда температура однородна, означает, что скорость выравнивания температур там очень велика, так как основное термическое сопротивление оказывает тонкий слой газа, прилегающий к стенкам сосуда; понятно, что в этом случае величина α зависит как от формы и размеров сосуда, так и от температуры (через коэффициент теплопроводности). Для того чтобы выяснить, при каких условиях возникает взрыв, воспользуемся графическим построением (см. рис. 3.1). В целях дальнейшего упрощения предполагаем, что до момента воспламенения в сосуде не происходит изменения концентрации реагирующих веществ, концентрация c постоянна и равна начальной c_0 . Система кривых q_1 соответствует скорости выделения тепла для двух различных скоростей реакции (например, для двух разных давлений) в зависимости от температуры внутри сосуда (уравнение (3.1)). Прямая q_2 соответствует скорости отдачи тепла в зависимости от температуры внутри сосуда, т. е. соответствует уравнению (3.2). Когда реакция идет по нижней кривой, то сначала, начиная с T_s , смесь будет разогреваться до T_1 , так как до этого момента теплоприход превышает теплоотвод. В точке T_1 нагрев прекратится, и система придет в равновесие. Реакция будет идти дальше с постоянной скоростью, если при этом количество реагирующих молекул не будет изменяться; практически же скорость начнет прогрессивно падать.

В случае, когда реакция протекает по верхней кривой, тепловыделение всегда превышает теплоотвод и, следовательно, система с самого начала будет непрерывно наращивать температуру; скорость реакции быстро перейдет к крайне высоким значениям и приведет к явлению взрыва. Существует, очевидно, определенное условие, характеризующее переход от случая ограниченного роста температуры к росту неограниченному. Это условие реализуется верхней кривой для q_1 . В этом случае, как и в первом, сначала будет происходить возрастание температуры газа до величины T_v . Начиная с этого момента система будет находиться в равновесии, но если равновесие в точке T_1 для нижней кривой q_1 было устойчивым (повышение T_s только несколько изменяло T_1), то равновесие в T_v явно неустойчиво и крайне небольшое повышение T_s должно приводить к превышению теплоприхода над теплоотводом и, следовательно, к прогрессивному саморазогреву системы.

Условием перехода системы к воспламенению является условие касания кривой теплоотдачи и кривой тепловыделения. В этой точке имеет место равенство q_1 и q_2 , т. е. равенство скоростей тепловыделе-

ния и теплоотвода и равенство скоростей изменения этих количеств с температурой $\frac{dq_1}{dT} = \frac{dq_2}{dT}$. Эти два условия определяют однозначным образом величину T_B , характеризующую для данной смеси и данного сосуда предельное условие воспламенения системы. Именно эту температуру и следует называть *температурой воспламенения*, или *температурой самовоспламенения газовой смеси*.

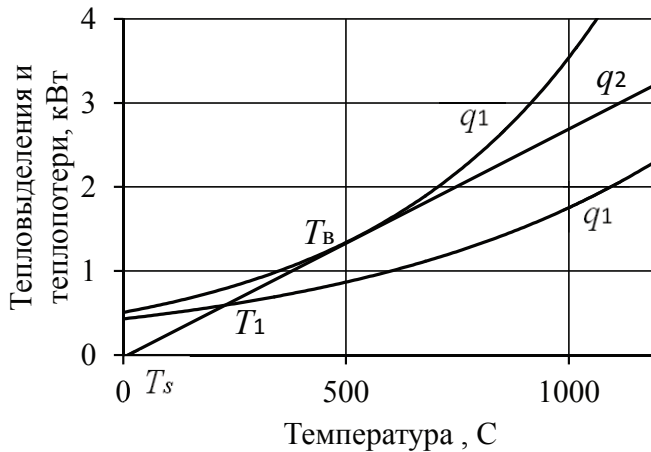


Рис. 3.1. К определению температуры воспламенения

В рассмотренном примере неизменной поддерживалась величина T_s и изменялись горючие свойства системы, которые зависят от содержания горючего в смеси, т. е. от давления и относительной концентрации веществ. Оказалось, что при заданной температуре стенок сосуда только после достижения вполне определенной интенсивности реакции (определенного содержания горючего, определенного давления) может наступать самопроизвольное возрастание температуры и быстрое ускорение реакции, т. е. воспламенение.

Рассмотрим влияние теплоотвода (см. рис 3.2). Кривая тепловыделения q_1 задана. При постепенном повышении температуры стенки от значения T'_s соответствующая прямая теплоотдачи q_2 перемещается вправо параллельно самой себе, если величина α постоянна. До тех пор, пока прямая теплоотвода пересекает кривую теплоприхода, разогрев системы стационарен. Последней температурой стенки сосуда, при которой происходит лишь стационарный разогрев, является температура T_3 . Со-

ответствующая ей температура разогрева системы равна T_B . При незначительном дальнейшем повышении температуры стенки сосуда выше T_3 стационарный разогрев уже невозможен, так как всегда теплоприход превышает теплоотвод: система, как и в ранее рассмотренном случае, прогрессивно разогревается, реагирует и приходит к воспламенению.

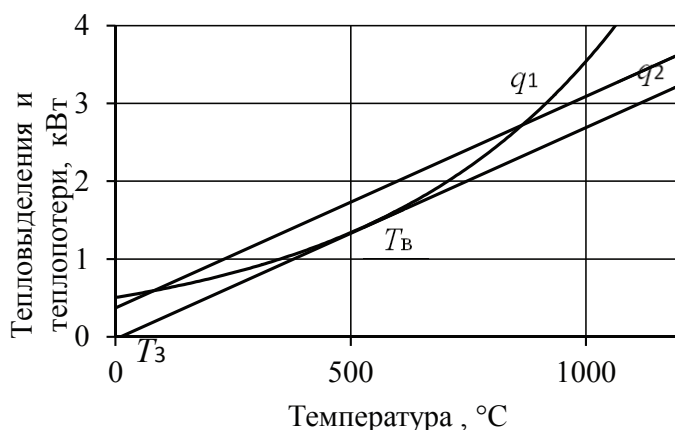


Рис. 3.2. Влияние теплоотвода на температуру воспламенения

Принимая во внимание, что в точке касания

$$(q_1)_{T_B} = (q_2)_{T_B} \text{ и } \left(\frac{dq_1}{dT} \right)_{T_B} = \left(\frac{dq_2}{dT} \right)_{T_B}$$

и используя выражения (3.1) и (3.3) для q_1 и q_2 , получим

$$QV k_0 c^v e^{-\frac{E}{RT}} = \alpha S (T_B - T_s), \quad (3.4)$$

$$c^v \frac{E}{RT_B^2} QV k_0 e^{-\frac{E}{RT}} = \alpha S. \quad (3.5)$$

Деление одного уравнения на другое приводит к следующему соотношению:

$$\frac{RT_B^2}{E} = (T_B - T_s).$$

Откуда нетрудно определить величину:

$$T_B = \frac{E}{2R} \pm \sqrt{\left(\frac{E}{2R} \right)^2 - \frac{T_s E}{R}}. \quad (3.6)$$

Причем следует брать знак минус, дающий наименьшее значение T_b , так как знак плюс дает бессмысленно высокое значение. Иначе

$$T_b = \frac{E}{2R} - \frac{E}{2R} \sqrt{1 - 4R \frac{T_s}{E}}. \quad (3.6')$$

Обычно $E \gg T_s$ ($E = 50\,000$, $T_s \approx 500-1000$) и, разлагая подкоренное выражение по T_s/E , можно получить:

$$T_b \cong \frac{E}{2R} - \frac{E}{2R} \left[1 - \frac{2RT_s}{E} - \frac{2R^2 T_s^2}{E^2} + \dots \right]$$

или

$$T_b \cong T_s + \frac{T_s^2 R}{E}, \quad T_b - T_s \cong \frac{T_s^2 R}{E}. \quad (3.7)$$

Полученное выражение показывает, что численное значение T_b мало отличается от значения T_s , если E достаточно велико. При $E = 50\,000$ и $t = 1000^\circ\text{C}$

$$T_b - T_s \cong \frac{RT_s^2}{E} \cong 40.$$

Подставляя (3.7) в (3.2), получим

$$QV k_0 c^v e^{-\frac{E}{RT_s \left(1 + \frac{RT_s}{E}\right)}} = \alpha S \frac{RT_s^2}{E}. \quad (3.8)$$

А так как $\frac{RT_s}{E} \approx \frac{8,314 \cdot 1000}{50000} \approx 0,17 \ll 1$, то

$$QV k_0 c^v e^{-\frac{E}{RT_s}} = \alpha S \frac{RT_s^2}{E}.$$

Или, логарифмируя, получим

$$\ln \frac{c^v}{T_s^2} = \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T_s} - \ln \frac{EQV k_0}{\alpha S R} \quad (3.9)$$

В частности, для бимолекулярной реакции $c^v \sim p^2$ и тогда

$$\ln \frac{p_k}{T_s^2} = \frac{E}{2RT_s} + \text{const}, \quad (3.10)$$

где через p_k обозначено давление, соответствующее критическому условию воспламенения. Согласно этому соотношению между $\ln \frac{p_k}{T_s^2}$ и

$\frac{1}{T_s}$ должна быть линейная связь. В обычной системе координат p_k и T_s

эта зависимость дает кривую, ограничивающую область взрыва (рис. 3.3).

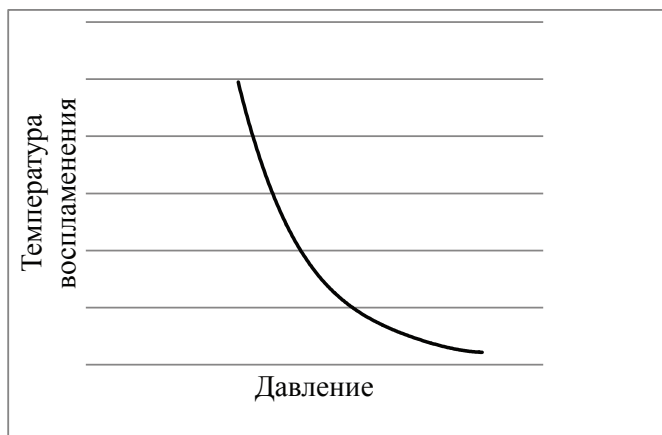


Рис. 3.3. Связь температуры воспламенения с давлением при заданном начальном составе смеси

В случае постоянного давления ($p = \text{const}$) характер зависимости T_v от состава смеси для бимолекулярной реакции будет иметь вид, показанный на рис. 3.4.

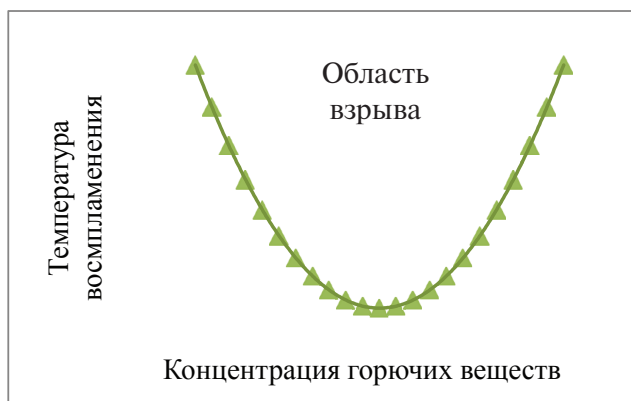


Рис. 3.4. Зависимость температуры воспламенения от процентного состава смеси

Помимо этих двух зависимостей T_b от p_h и T_b от состава смеси, практический интерес представляет третий тип зависимости — зависимость p_k от состава смеси при заданном постоянном значении T_b (практически — T_s). Такую зависимость можно построить на основании рис. 3.3 и 3.4. В этом случае контур области воспламенения будет иметь вид, изображенный на рис. 3.5.

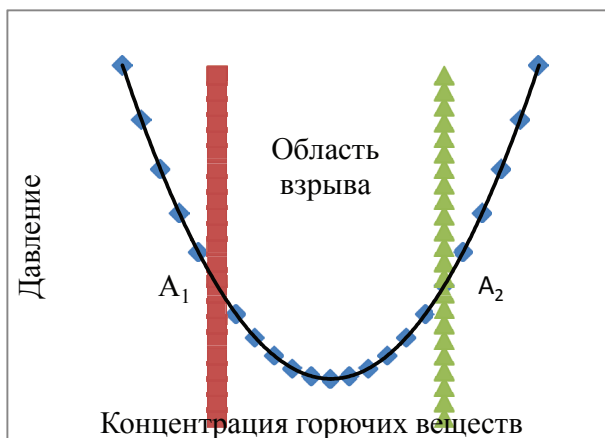


Рис. 3.5. Зависимость критического давления воспламенения от состава смеси

Из рис. 3.5 видно, что при заданном давлении не любая смесь способна к воспламенению, а только смеси, лежащие в некоторых границах, например между значениями A_1 и A_2 , которые носят название концентрационных границ самовоспламенения. Эти границы являются функциями давления и, согласно теории теплового воспламенения, при неограниченном повышении давления стремятся к 0 и 100 % соответственно.

Таким образом, при любом способе представления критических (предельных) условий существуют вполне определенные и четко очерченные области, в которых только и возможно тепловое самовоспламенение газовых смесей.

Существует целый ряд экспериментальных методов определения температур самовоспламенения газовых смесей. Основными из них являются три метода.

1. Метод впуска заранее заготовленной холодной смеси в нагретый сосуд.

2. Метод нагревания компонентов смеси отдельно и затем смешения в потоке внутри нагретого сосуда.

3. Метод адиабатического сжатия заранее заготовленной смеси.

Целый ряд других методов является по существу разновидностью того или иного из этих трех методов и их целесообразно рассмотреть в связи с изложением основных методов.

Первый метод наиболее прост. Он был предложен Ле Шателье, затем забыт, но в последнее время получил наиболее широкое применение и значительно усовершенствован. Определение температуры самовоспламенения производится в этом случае путем впуска заранее заготовленной смеси данного состава и давления в нагретый сосуд, из которого откачан воздух. Повышая постепенно температуру печи, находят такие температуры сосуда, при которых начинается воспламенение; попутно определяются задержки воспламенения. В такого рода экспериментах получают данные для зависимости температуры самовоспламенения от времени задержки. Температура самовоспламенения отождествляется в этом случае с температурой сосуда. В случае сохранения неизменной температуры сосуда при изменении давления смеси получают данные по зависимости T_v от p , т. е. имеем граничную кривую для пределов самовоспламенения.

Этот метод полностью отвечает условиям процесса, на которых были основаны рассуждения о механизме теплового взрыва.

Основная ошибка при использовании этого метода заключается в том, что впускается холодная смесь и требуется определенное время ее нагрева, которое часто трудно отделить от индукционного периода.

3.1.2. Цепная теория верхнего и нижнего пределов самовоспламенения

С точки зрения цепной теории химических реакций, пределом самовоспламенения является такое состояние системы, при котором скорость процесса разветвления цепей начинает превосходить скорость обрыва цепей и поэтому число их прогрессивно возрастает.

Обрыв цепи может происходить как в объеме газовой среды, так и на стенках сосуда вследствие гибели активных центров при их адсорбции твердой поверхностью. Стенка в этом случае оказывает отрицательное действие на развитие процесса. Однако возможно и положительное действие стенки, когда она способствует развитию цепей.

Нижний предел. Согласно теории Н. Н. Семенова, явление нижнего предела по давлению обязано особенностям процесса обрыва цепей на стенке сосуда вследствие адсорбции или рекомбинации активных центров. Интенсивность обрыва цепей определяется поэтому размерами и формой сосудов и интенсивностью диффузионных процессов (диффузии активных центров), которые зависят от рода вещества и общего давления и роль которых определяется в свою очередь интенсивностью процессов исчезновения центров на стенке.

Верхний предел. Этот предел возникает вследствие лимитирующего действия процесса обрыва цепей в объеме газовой смеси. Полагают, что это действие является результатом того, что разветвление цепей слабее зависит от давления, чем обрыв, так что при изменении давления от нижнего предела вверх значение вероятности обрыва цепей раньше или позже становится снова равным и даже больше, чем вероятность разветвления цепей ($g > f$). В уравнении (2.17) при $g > f$ разветвление цепей прекращается.

3.2. Изотермические и адиабатные химические превращения

3.2.1. Температура и концентрации реагирующих веществ

При протекании обычной реакции ν -го порядка выражение для скорости реакции может быть записано в виде

$$W = -\frac{dc}{d\tau} = k_0 c^\nu e^{-\frac{E}{RT}}. \quad (3.11)$$

Если процесс изотермический, то со временем скорость реакции будет падать из-за снижения концентраций исходных реагирующих веществ. На самом деле процессы горения, как правило, существенно не изотермичны. Выделяющаяся при реакции теплота частично будет теряться в окружающем пространстве, но значительная часть пойдет на разогрев системы.

Между температурой газов T и концентрацией реагирующих веществ может быть установлена связь, конкретная форма которой будет зависеть от условий теплоотвода, состава смеси и пр. В простейшем

случае в адиабатических условиях такая связь устанавливается следующим образом. Если c_0 — начальная концентрация вещества ($\text{м}^3/\text{м}^3$), c_v — объемная теплоемкость продуктов горения в интервале от T_0 до T , q — тепловой эффект реакции ($\text{кДж}/\text{м}^3$), то

$$T = T_0 + \frac{q}{c_v}(c_0 - c), \quad (3.12)$$

$$c_0 - c = \frac{c_v}{q}(T - T_0). \quad (3.13)$$

При полном сгорании $c = 0$ $T = T_k$ и поэтому

$$\frac{c_v}{q} = \frac{c_0}{T_k - T_0},$$

подставляя полученное отношение в выражение (3.12), получим

$$c_0 - c = c_0 \frac{T - T_0}{T_k - T_0},$$

или окончательно

$$c = c_0 \frac{T_k - T}{T_k - T_0}. \quad (3.14)$$

Вводя безразмерные концентрацию $\sigma = c/c_0$ и температуру $\theta = T/T_a$ преобразуем выражение (3.14) к следующему виду:

$$\sigma = \frac{1 - \theta}{1 - \theta_0}. \quad (3.14a)$$

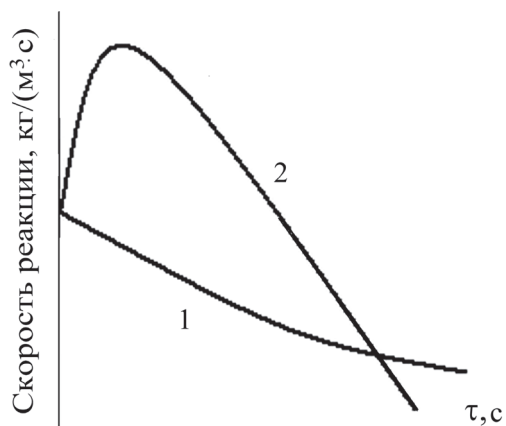


Рис. 3.6. Зависимость скоростей реакции от времени для изотермического процесса (1) и для адиабатического (2)

Используя соотношение (3.14), величину скорости реакции можно свести к функции только температуры или функции только концентрации c . Так как

$$\frac{dc}{d\tau} = -\frac{c_0}{T_k - T_0} \cdot \frac{dT}{d\tau},$$

то, используя выражение (3.11) для уравнения первого порядка, получим

$$\frac{dc}{d\tau} = -\frac{c_0}{T_k - T_0} \cdot \frac{dT}{d\tau} = -k_0 c e^{-\frac{E}{RT}} = -k_0 c_0 \frac{T_k - T}{T_k - T_0} e^{-\frac{E}{RT}}$$

и

$$\frac{dT}{d\tau} = -k_0 (T_k - T) e^{-\frac{E}{RT}}. \quad (3.15)$$

Вводя безразмерные концентрацию и температуру, уравнение (3.15) преобразуем к безразмерному виду

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d\xi} &= -\frac{1-\theta}{1-\theta_0} \exp\left(-\frac{\text{Arr}}{\theta}\right); \\ \frac{d\theta}{d\xi} &= (1-\theta) \cdot \exp\left(-\frac{\text{Arr}}{\theta}\right). \end{aligned} \quad (3.15a)$$

Здесь $\xi = k_0 \cdot \tau$ — безразмерное время, $\text{Arr} = \frac{E}{R \cdot T_a}$ — число Аррениуса.

Совместное изменение температуры и концентрации с течением времени приводит к экстремальному изменению скорости реакции.

3.2.2. Период индукции при адиабатных условиях

Стационарная теория не дает ответа на вопрос о длительности процесса адиабатного воспламенения. Для определения временных характеристик процесса рассмотрим нестационарное уравнение для адиабатных условий (3.15a).

Разделив переменные, можно получить функцию интегрального логарифма

$$\xi = \int_0^1 \frac{d\theta}{1-\theta} \cdot \exp\left(\frac{\text{Arr}}{\theta}\right). \quad (3.16)$$

Функции такого типа рассчитываются численными методами. Численное решение позволило получить вид кривых изменения температуры со временем (см. рис. 3.7). Анализ решения показывает, что какой бы медленной реакция не была, с некоторого момента она становится заметной. Время скрытого процесса между его началом и моментом проявления внешних эффектов называется периодом индукции

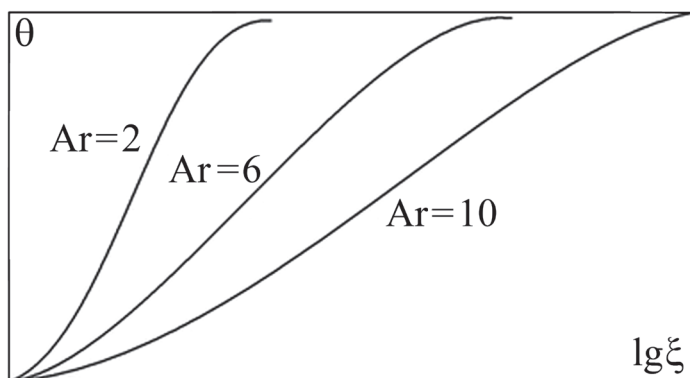


Рис. 3.7. Изменение температуры со временем при адиабатных условиях и постоянной начальной температуре

Пользуясь методами разложения экспоненты, длительность процесса (без учета выгорания топлива) можно получить в виде

$$\xi = \frac{\theta_0^2 \cdot \exp(Arr)}{(1 - \theta_0) \cdot Arr} \int_0^\infty e^{-\vartheta} d\vartheta. \quad (3.17)$$

В первом приближении период индукции для адиабатных условий можно рассчитать по формуле Д. А. Франк–Каменецкого [4]

$$\xi = \frac{\theta_0^2 \cdot \exp(Arr)}{(1 - \theta_0) \cdot Arr}. \quad (3.18)$$

В данном решении считается, что выгорания горючего в период индукции не происходит. Численное решение уравнения (3.17) с учетом выгорания топлива позволило получить аппроксимационные зависимости для безразмерного времени индукции для закрытого сосуда

$$\xi_a = 0,0125 \cdot \exp\left(\frac{Arr}{\theta_0}\right), \quad (3.19)$$

для проточной камеры

$$\xi_a = 2 \cdot \exp\left(0,9 \cdot \frac{Arr}{\theta_0}\right). \quad (3.20)$$

При выводе данной формулы было сделано предположение, что период индукции рассчитывается до момента времени, соответствующего максимуму второй производной температуры по времени. Эта температура достаточно высока и может быть рассчитана по формуле [6]

$$\theta_b = 0,6 \exp(0,04 \cdot Arr). \quad (3.21)$$

Увеличение периода индукции вследствие теплоотвода можно оценить по формуле для закрытого сосуда

$$\xi_a / \xi_T = 1,08 - 0,63 \cdot \mu / \mu_{кр}, \quad (3.22)$$

для проточной камеры

$$\xi_a / \xi_T = 1 - 0,292 \frac{\mu}{\mu_{кр}} - 0,206 \left(\frac{\mu}{\mu_{кр}}\right)^2. \quad (3.23)$$

Здесь безразмерный критерий теплоотдачи $\mu = \frac{\alpha F}{\rho \cdot c_v \cdot k_0 \cdot V}$, α — ко-

эффициент теплоотдачи, Вт/(м²·К); F — площадь поверхности сосуда, м²; ρ — плотность смеси, кг/м³; c_v — удельная теплоемкость в процессе при постоянном (для закрытого сосуда) объеме (для проточной камеры — c_p), кДж/кг; V — объем сосуда, м³. Безразмерный критерий теплоотдачи, при котором воспламенение становится невозможным, определяется по выражению для закрытого сосуда

$$\mu_{кр} = 10 \exp\left(-0,95 \cdot \frac{Arr}{\theta_0}\right), \quad (3.24)$$

для проточной камеры

$$\mu_{кр} = 55 \exp\left(-0,95 \cdot \frac{Arr}{\theta_0}\right). \quad (3.25)$$

При этом, если $\mu / \mu_{кр} < 0,125$, то условия воспламенения при теплоотводе практически не отличаются от воспламенения при адиабатных условиях.

3.3. Распространение пламени

3.3.1. Скорость нормального распространения пламени

Интенсивность горения неподвижных или ламинарно-движущихся горючих газовых смесей характеризуется нормальной скоростью распространения пламени U_n (пламя распространяется по нормали к фронту горения). Рассмотрим процесс распространения пламени в предварительно подготовленной горючей смеси, когда эта смесь движется внутри трубки. В результате начавшегося горения создается фронт пламени толщиной δ , перемещающийся в направлении движения смеси. Стабилизация фронта пламени наблюдается при равенстве скоростей смеси и противоположно направленной скорости перемещения фронта пламени. Скорость нормального распространения пламени зависит от состава смеси (она максимальна в стехиометрической смеси), от температуры, от вида горючего газа и окислителя и имеет следующие значения: $\text{CO} + \text{воздух} — 0,43 \text{ м/с}$; $\text{CH}_4 + \text{воздух} — 0,38 \text{ м/с}$; $\text{H}_2 + \text{воздух} — 2,65 \text{ м/с}$; $\text{H}_2 + \text{O}_2 — 13 \text{ м/с}$.

Распространение пламени можно рассматривать как непрерывный процесс прогрессирующего ускорения реакции при прохождении газа через узкую зону пламени в условиях параллельного переноса теплоты теплопроводностью и диффузионного переноса продуктов горения, в том числе активных центров в свежую смесь и свежей смеси в зону горения [7].

При распространении пламени фронт делит массу газа на две части: впереди — слабо нагретая газовая смесь, позади — сильно нагретые продукты сгорания. В зоне горения температура изменяется от начальной T_0 до температуры горения T_r , при этом уменьшается концентрация горючих веществ от C_0 до 0. Скорость реакции зависит от концентрации горючих веществ C и температуры T , поэтому в зоне пламени она проходит через максимум (увеличивается с повышением температуры и уменьшается по мере уменьшения концентрации горючих). Чем больше скорость химической реакции, тем больше скорость распространения пламени и меньше время пребывания газа в зоне пламени (см. рис. 3.8).

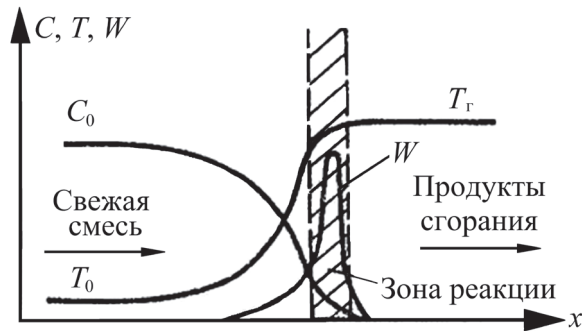


Рис. 3.8. Изменение температуры, концентрации горючих веществ и скорости реакции во фронте пламени [13]

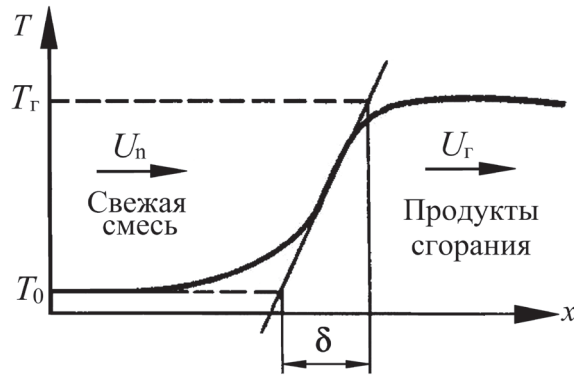


Рис. 3.9. Определение толщины фронта пламени [13]

Заменим истинное распределение температур линией, проведя касательную в точке перегиба (рис. 3.9) и продолжив ее до пересечения с прямыми T_0 и T_r . Расстояние между точками пересечения δ — тепловая ширина фронта пламени. Максимальный градиент температур в пламени можно представить в виде $\left(\frac{dT}{dx}\right)_{\max} = \frac{T_r - T_0}{\delta}$. Поток теплоты из зоны пламени идет на нагрев свежей смеси теплопроводностью

$$q = -\lambda \left(\frac{dT}{dx}\right)_{\max} = \lambda \frac{T_r - T_0}{\delta}.$$

С другой стороны, эта теплота затрачивается на подогрев смеси в количестве $\rho \cdot U_n \cdot 1$ ($1 \text{ кг/м}^3 \cdot 1 \text{ м/с} \cdot 1 \text{ м}^2 = 1 \text{ кг/с}$) от температуры T_0 до T_r : $q = c_p \rho U_n (T_r - T_0)$. Приравнявая выражения

для потоков теплоты q , получим соотношение, связывающее нормальную скорость распространения и толщину фронта пламени:

$$U_n = \frac{\lambda}{\rho \cdot c_p \cdot \delta} = \frac{a}{\delta}, \quad (3.26)$$

где a — коэффициент температуропроводности, $\text{м}^2/\text{с}$.

Опыт показывает, что при нормальном распространении пламени химические реакции протекают в очень тонком слое, отделяющем негоревшую часть от продуктов сгорания. Толщина фронта пламени даже для медленно горящих смесей составляет доли миллиметров.

Решение уравнений теплопроводности и массопереноса позволяет получить аналитическое выражение для нормальной скорости распространения пламени. Для реакций первого порядка при адиабатных условиях скорость нормального распространения пламени может быть определена по формуле [8]

$$U_n = 0,23 \sqrt{\frac{ak_0 T_0^5}{T_r^5} \exp\left(-\frac{1,5E}{RT_r}\right)}, \quad (3.27)$$

где a — коэффициент температуропроводности, $\text{м}^2/\text{с}$; k_0 и E — предэкспоненциальный множитель и энергия активации уравнения Аррениуса для данной реакции горения, м/с и Дж/моль ; T_0 и T_r — начальная и теоретическая температура горения, К ; $R = 8,314 \text{ Дж/моль}$ — универсальная газовая постоянная.

Анализ данного выражения показывает, что скорость нормального распространения пламени в первую очередь зависит от энергии активации и теоретической температуры горения. Теоретическая температура горения, в свою очередь, зависит от состава исходной горючей смеси. Максимальная температура горения достигается при коэффициенте избытка воздуха, близком к единице (см. рис. 3.10), следовательно, и максимальная скорость распространения пламени достигается в стехиометрической смеси. Предварительный подогрев смеси увеличивает U_n , так как при этом повышается температура горения. Инертные добавки снижают скорость горения, поскольку при этом снижается температура горения.

В безразмерном виде скорость распространения пламени при адиабатных условиях может быть рассчитана как

$$\text{Pe} = 5,35 \cdot 10^{-2} \cdot \theta_0^5 \cdot \exp\left[-\frac{1,5 \cdot E}{R \cdot T_a}\right], \quad (3.28)$$

где $Pe = \frac{u_n^2}{a \cdot k_0}$ — число Пекле; $a = \frac{\lambda}{\rho_0 \cdot c_p}$ — коэффициент температуропроводности, λ — коэффициент теплопроводности, c_p — удельная теплоемкость исходной смеси.

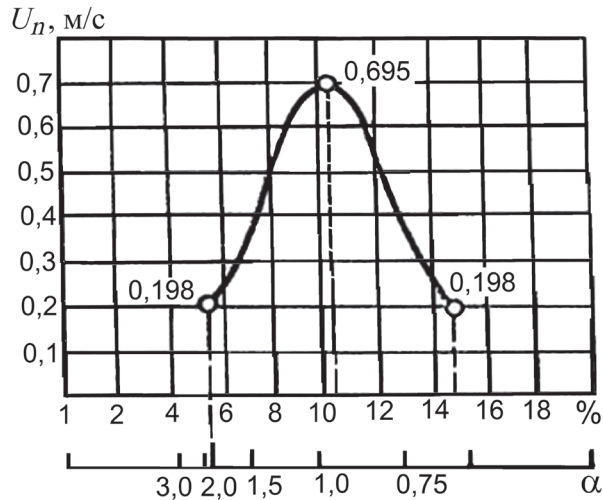


Рис. 3.10. Зависимость скорости нормального распространения пламени от коэффициента избытка воздуха для смеси метан–воздух [13]

Наличие теплоотвода приводит к уменьшению скорости распространения пламени. В зависимости от критерия теплоотвода $\mu/\mu_{кр}$ скорость распространения пламени может быть определена по формуле

$$Pe_t/Pe_a = 0,365 + 0,635 \cdot \exp\left(-\frac{2,5 \cdot \mu}{\mu_{кр}}\right), \quad (3.29)$$

где $\mu = \frac{\alpha \cdot U}{F \rho_0 c_p k_0}$ — безразмерный критерий теплоотвода, α — коэффициент теплоотдачи от газа к стенке; U — периметр камеры сгорания, F — поперечное сечение камеры сгорания.

Критическое значение критерия теплоотвода (при учете лучистого теплообмена) рассчитывается по формуле

$$\mu = 6,25 \cdot 10^{-4} \cdot \exp(-0,28 \cdot Arr / \theta_0), \quad (3.30)$$

где $\text{Arr} = \frac{E}{RT_a}$ — критерий Аррениуса, $\theta_0 = \frac{T_0}{T_a}$ — начальная безразмерная температура.

3.3.2. Пределы воспламенения

При разбавлении смеси вследствие уменьшения температуры горения уменьшается U_n , что приводит к прогрессирующему увеличению теплопотерь из пламени и прекращению горения. Опытные кривые $U_n = f(\text{состава})$ обрываются на конкретных величинах U_n , что говорит о граничных скоростях распространения пламени. Существуют нижний и верхний пределы распространения пламени. Если смесь лежит вне концентрационных пределов воспламенения и может быть зажжена сильным источником, все же пламя в ней не будет распространяться.

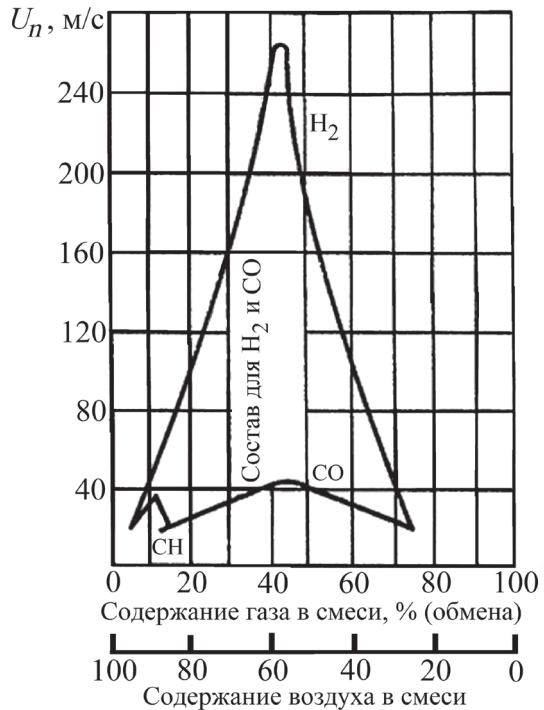
Тепловой поток излучением из фронта пламени, распространяющегося в трубке радиусом R , пропорционален толщине фронта пламени $Q \approx 2\pi \cdot R \cdot \delta \cdot \varepsilon \cdot \sigma_0 \cdot (T_f^4 - T_0^4)$. Здесь δ — толщина фронта пламени, ε — приведенная степень черноты, σ_0 — постоянная Стефана–Больцмана. Максимальная температура горения и соответственно скорость нормального распространения пламени достигаются в стехиометрической смеси. При увеличении (уменьшении) коэффициента избытка воздуха температура во фронте горения падает, соответственно уменьшается скорость нормального распространения пламени и возрастает толщина фронта пламени. Это приводит к увеличению теплопотерь из пламени, что в дальнейшем объясняет уменьшение температуры во фронте горения. При достаточно больших (малых) избытках воздуха теплопотери превысят тепловыделения во фронте пламени, что приведет к погасанию.

Концентрационные пределы распространения пламени не являются постоянными: сужаются при разбавлении смеси инертным газом, расширяются при предварительном подогреве смеси. Концентрационные пределы распространения пламени при атмосферном давлении в отсутствие предварительного подогрева имеют следующие значения (см. рис. 3.11): $\text{H}_2 + \text{воздух}$ — 4–74,2 %; $\text{CO} + \text{воздух}$ — 12,5–74,2 %; $\text{CH}_4 + \text{воздух}$ — 5–15 %.

Со скоростью нормального распространения пламени связано также явление погасания пламени. Опыт показывает, что одна и та же смесь горит в широких трубках, но не горит в трубках малого диаметра.

При уменьшении диаметра трубки увеличиваются относительные теплотери, которые снижают температуру горения и, следовательно, скорость распространения пламени. С уменьшением U_n увеличивается толщина пламени, а значит, возрастают теплотери, что приводит к еще большему уменьшению температуры, а затем и к погасанию. Инженерное использование данного явления — огнепреградители, т. е. сужение диаметра газоподводящих каналов.

Рис. 3.11. Концентрационные границы зажигания для различных газов в смеси с воздухом [13]



3.4. Определение кинетических констант горения

Расчет процессов горения требует знания суммарных кинетических констант E и k_0 , которые чаще всего определяются экспериментально (расчетом только для простейших химических реакций). Прямое определение по измерениям концентраций реагирующих компонентов и образующимся продуктам реакции по толщине фронта пла-

мени практически неприемлемо, поскольку толщина фронта пламени не превышает долей миллиметра.

Для определения k_0 и E используют косвенные методы. Например, измеряют скорость нормального распространения пламени и, имея связь между U_n , E и k_0 , рассчитывают последние.

Например, логарифмируя формулу (3.27), получим:

$$\ln \left[\frac{U_n^2}{0,23^2 a \left(\frac{T_r}{T_0} \right)^5} \right] = \ln \psi = -\frac{1,5E}{RT_r} + \ln k_0. \quad (3.31)$$

Обрабатывая экспериментальные значения U_n , полученные при различных исходных концентрациях и соответственно различных теоретических температурах горения, в координатах $\ln \psi - 1/T_r$ можно получить значения E и k_0 . Таким образом, задача определения кинетических констант горения сводится к задаче достаточно точного определения нормальной скорости распространения пламени.

Наиболее просто определяется нормальная скорость распространения пламени с помощью горелки Бунзена (см. рис. 3.12). Представим себе горелку в виде вертикальной трубки, в которую подается газозоудшная смесь с $\alpha < 1$. Скорость смеси внутри трубки во всех точках сечения выше скорости нормального распространения пламени. Поэтому горение внутри трубки невозможно. На выходе из трубки поток расширяется, скорость потока падает и на каком-то расстоянии от трубки скорость нормального распространения и скорость потока на периферии струи становятся равными. В данном месте образуется зажигательное кольцо. Пламя распространяется к оси горелки со скоростью нормального распространения пламени U_n , поток сносит пламя со скоростью w . При этом смесь по истечении из горелки сгорает, образуя конусообразный факел. Часть газа, недогоревшая из-за недостатка окислителя, догорит с воздухом, диффундирующим из атмосферы.

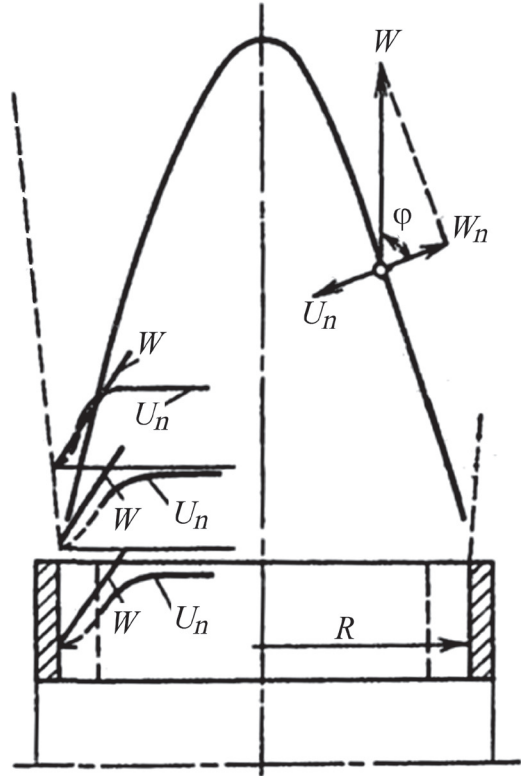
Для устойчивого горения факела необходимо, чтобы в каждой точке фронта нормальная к ней составляющая скорости движения газа W равнялась нормальной скорости распространения пламени $U_n = W \cos \varphi$. Зная распределение скорости по радиусу $W = f(r)$ и угла φ , можно определить U_n . Это достаточно сложно, так как переменное поле скоростей по радиусу и значению угла φ . Принимая во внимание, что внутренний фронт имеет форму, близкую к форме конуса, и учиты-

вая, что количество подаваемой смеси должно равняться количеству смеси, сгорающей во фронте пламени, получим соотношение

$$S\bar{W} = U_n F = G, \quad (3.32)$$

где S — площадь сечения горелки; F — площадь фронта пламени; \bar{W} — средняя по расходу скорость; G — расход исходной газовой смеси.

3.12. Горелка Бунзена



Выражая скорость нормального распространения пламени как $U_n = G/F$ и подставляя выражение для площади боковой поверхности конуса $F = \pi R \sqrt{h^2 + R^2}$, где h — высота конуса пламени, а R — радиус горелки, в окончательном виде получим выражение для расчета скорости нормального распространения пламени:

$$U_n = \frac{G}{\pi R \sqrt{R^2 + h^2}}. \quad (3.33)$$

3.5. Примеры решения задач

Задача 3.1

Определить основные параметры воспламенения и горения газовой смеси в закрытом сосуде с кинетическими характеристиками $E = 105$ МДж/кмоль, $k_0 = 5 \cdot 10^6$ с⁻¹ при адиабатных условиях, если начальная температура смеси $T_{01} = 350$ К и $T_{02} = 1000$ К, а теоретическая температура горения $T_a = 2200$ К.

Решение:

А. Определим безразмерные параметры:

$$\theta_{01} = \frac{350}{2200} = 0,159; \quad \theta_{02} = \frac{1000}{2200} = 0,455;$$

$$\text{Arr}_1 = \text{Arr}_2 = \frac{105 \cdot 10^6}{8,314 \cdot 10^3 \cdot 2200} = 5,74.$$

Б. Находим период индукции:

$$\xi_{a1} = 0,0125 \cdot \exp\left(\frac{5,74}{0,159}\right) = 5,96 \cdot 10^{13};$$

$$\tau_1 = \frac{5,96 \cdot 10^{13}}{5 \cdot 10^6} = 1,19 \cdot 10^7 \approx 3300 \text{ ч};$$

$$\xi_{a2} = 0,0125 \cdot \exp\left(\frac{5,74}{0,455}\right) = 3,76 \cdot 10^3;$$

$$\tau_2 = \frac{3,76 \cdot 10^3}{5 \cdot 10^6} = 0,753 \cdot 10^{-3} \text{ с}.$$

Следовательно, повышение начальной температуры смеси от температуры, близкой к комнатной, до примерно 700 °С приводит к уменьшению периода индукции в $16 \cdot 10^9$ раз.

Задача 3.2

Определить диаметр ячеек сетки, не пропускающей пламя, для смеси, кинетические константы которой составляют: $E = 129800$ Дж/моль; $k_0 = 2,137 \cdot 10^{14}$ с⁻¹. Теоретическая температура горения $T_a = 2183$ К; температура сетки 300 К; а коэффициент теплоотдачи $\alpha = 11,0$ Вт/(м²·К); $c_p = 1,04$ кДж/(кг·К); $\rho_0 = 1,17$ кг/м³.

Решение. Определим безразмерные критерии:

$$\text{Arr} = \frac{E}{R \cdot T} = \frac{129800}{8,314 \cdot 2183} = 7,15; \quad \theta_0 = \frac{T_0}{T_a} = \frac{300}{2313} = 0,13;$$

$$\mu = 6,25 \cdot 10^{-4} \cdot \exp(-0,28 \cdot \text{Arr} / \theta_0) = 6,25 \cdot 10^{-4} \cdot \exp(-0,25 \cdot 7,15 / 0,13) = 1,28 \cdot 10^{-10}.$$

Приравняв критическое значение критерия теплоотвода $\mu_{\text{кр}}$ критерию $\mu = \frac{\alpha \cdot U}{F \rho_0 c_p k_0}$, найдем критический диаметр

$$d_{\text{кр}} = \frac{4 \cdot \alpha}{\mu_{\text{кр}} \cdot \rho_0 c_p k_0} = \frac{4 \cdot 11}{1,28 \cdot 10^{-10} \cdot 1,17 \cdot 1,04 \cdot 2,137 \cdot 10^{14}} = 1,32 \cdot 10^{-3} \text{ м}.$$

Задача 3.3

Определить кинетические константы горения горючего газа в смеси с воздухом, если экспериментально получены скорости распространения пламени для различных смесей, характеристики которых приведены в таблице.

Смесь	U_n , м/с	T_a , К	T_0 , К	$a \cdot 10^5$, м ² /с
1	0,16	2130	293	2,152
2	0,2	2230	293	2,15
3	0,4	2320	293	2,148

Безразмерная начальная температура

$$\theta_0 = T_0 / T_a = 0,138 \text{ (0,131 и 0,126)}.$$

Комплекс

$$\psi = \ln \left(\frac{u_n^2}{0,23^2 \cdot a \cdot \theta_0^5} \right) = \ln \left(\frac{0,16^2}{2,152 \cdot 10^{-5} \cdot 0,23^2 \cdot 0,138^5} \right) = 19,94 \text{ (20,62 и 22,2)}.$$

Обратная температура

$$1/T = 1/2130 = 4,69 \cdot 10^{-4} \text{ (4,48} \cdot 10^{-4} \text{ и 4,31} \cdot 10^{-4}) .$$

$$\text{Известно, что } \psi = \ln \left(\frac{u_n^2}{0,23^2 \cdot a \cdot \theta_0^5} \right) = \ln k_0 - \frac{1,5 \cdot E}{R T_a}, \text{ откуда энергия ак-}$$

тивации равна $E = 8,314 \cdot 57899 / 1,5 = 321 \text{ МДж/кмоль}.$

$$k_0 = \exp(46,953) = 2,46 \cdot 10^{20}.$$

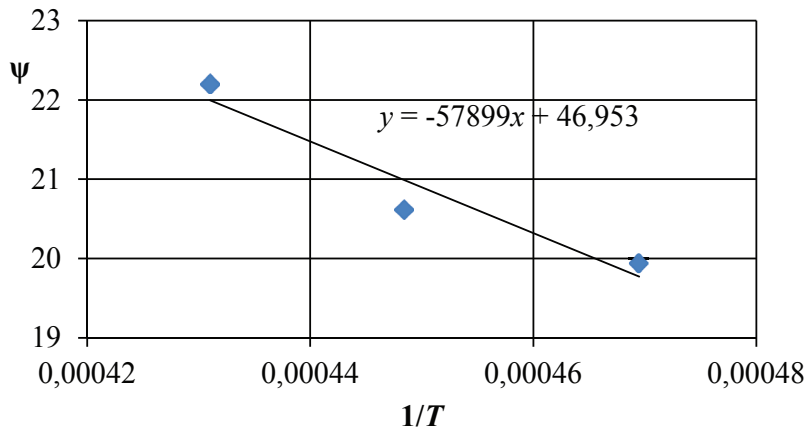
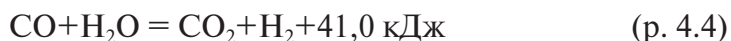
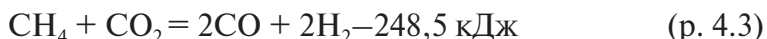
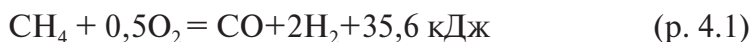


Рис. 3.13. Зависимость комплекса ψ от обратной температуры

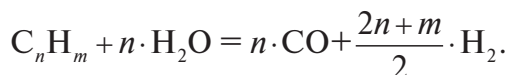
4. Физико-химические основы получения водорода и технологического газа

4.1. Основные реакции конверсии метана

Процесс конверсии метана достаточно полно описывается суммарными уравнениями реакций окисления:



Реакции окисления гомологов метана протекают аналогично; так, взаимодействие их с водяным паром может быть в общем виде выражено уравнением:

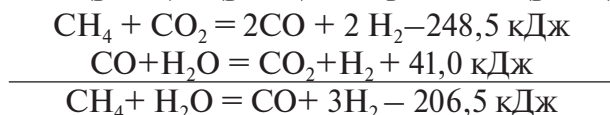


Выбор окислителей и их сочетание определяются требованиями, предъявляемыми к составу технологического газа. Для проведения сильно эндотермических (с поглощением тепла) реакций (р. 4.2) и (р. 4.3) необходим непрерывный подвод тепла. В промышленности применяют два способа подвода тепла: а) через герметичную жа-

ропрочную стенку — при конверсии углеводородов водяным паром или смесью водяного пара и двуокиси углерода в трубчатых реакторах; б) непосредственно в реакционную зону — при парокислородной (парокислородовоздушной, парокислородоуглекислотной) конверсии в шахтных реакторах, где при введении в исходную реакционную смесь определенного количества кислорода часть метана реагирует с ним с выделением необходимого для автотермичности процесса количества теплоты.

Состав технологического газа определяется положением равновесия независимых реакций (р. 4.2) и (р. 4.4). Реакцию (р. 4.1) можно считать необратимой: в продуктах реакции кислород практически отсутствует. Реакция (р. 4.3) является вторичной по отношению к реакциям (р. 4.2) и (р. 4.4).

Сумма реакций (р. 4.3) и (р. 4.4) дает реакцию (р. 4.2)



Равновесный состав газовой смеси зависит от температуры и давления процесса, а также от состава и температуры исходной смеси.

Константа равновесия реакции (р. 4.2)

$$K_{\text{CH}_4} = \frac{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2}^3}{P_{\text{CH}_4} P_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{M_{\text{CO}} M_{\text{H}_2}^3 P^2}{M_{\text{CH}_4} M_{\text{H}_2\text{O}} M_{\text{r}}^2}. \quad (4.1)$$

Константа равновесия может быть аппроксимирована следующим выражением:

$$K_{\text{CH}_4} = 5,96 \cdot 10^{-8} \cdot T^5 - 3,55 \cdot 10^{-4} \cdot T^4 + 8,44 \cdot 10^{-1} \cdot T^3 - 998 \cdot T^2 + 5,86 \cdot 10^5 \cdot T - 1,37 \cdot 10^8.$$

Константа равновесия реакции (р. 4.4)

$$K = \frac{P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2}}{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{M_{\text{CO}_2} M_{\text{H}_2}}{M_{\text{CO}} M_{\text{H}_2\text{O}}}. \quad (4.2)$$

Константа равновесия может быть аппроксимирована следующим выражением:

$$K = -1,614 \cdot 10^{-14} \cdot T^5 + 1,206 \cdot 10^{-10} \cdot T^4 - 3,599 \cdot 10^{-7} \cdot T^3 + 5,371 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 - 4,027 \cdot 10^{-1} \cdot T + 1,224 \cdot 10^2.$$

Результаты расчета показаны на рис. 4.1.

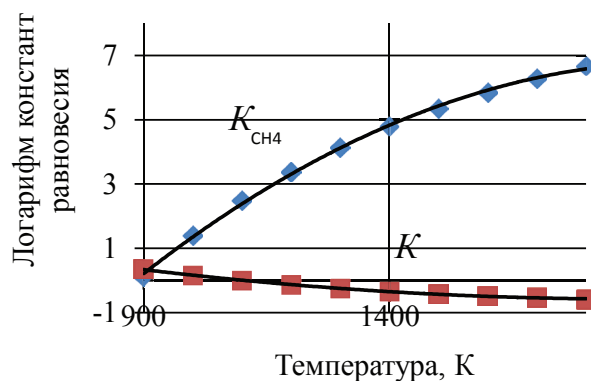


Рис. 4.1. Зависимость логарифма констант равновесия от температуры

С повышением температуры процесса скорости прямой и обратной реакций возрастают неодинаково. Так, при протекании эндотермической (с поглощением теплоты) реакции (р. 4.2) ($CH_4 + H_2O = CO + 3 \cdot H_2 - 206,5 \text{ кДж}$) скорость взаимодействия метана с водяным паром с повышением температуры возрастает сильнее, чем скорость обратной реакции. В результате равновесие сдвигается в сторону уменьшения содержания метана в продуктах реакции (рис. 4.2).

При протекании реакций с выделением тепла (экзотермических), например реакции (р. 4.4) ($CO + H_2O = CO_2 + H_2 + 41,0 \text{ кДж}$), с повышением температуры равновесие системы сдвигается в сторону увеличения концентрации исходных веществ в равновесной газовой смеси (рис. 4.2).

Изменение давления влияет на равновесный состав только в случае изменения объема газовой смеси в ходе процесса. Реакция (р. 4.2) ($CH_4 + H_2O = CO + 3 H_2 - 206,5 \text{ кДж}$) идет с увеличением объема (объем продуктов реакции в два раза больше объема исходных веществ), поэтому при увеличении давления равновесие сдвигается в сторону увеличения содержания метана в продуктах реакции (см. рис. 4.3). На равновесие реакции (р. 4.4) ($CO + H_2O = CO_2 + H_2 + 9,8 \text{ ккал}$) давление не влияет, поскольку она протекает без изменения объема.

Изменение концентрации реагирующих веществ, например увеличение отношения H_2O/CH_4 , сдвигает равновесие реакций (р. 4.2)

($\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3\text{H}_2 - 49,3 \text{ ккал}$) в сторону уменьшения содержания окиси углерода в равновесной смеси (рис. 4.2).

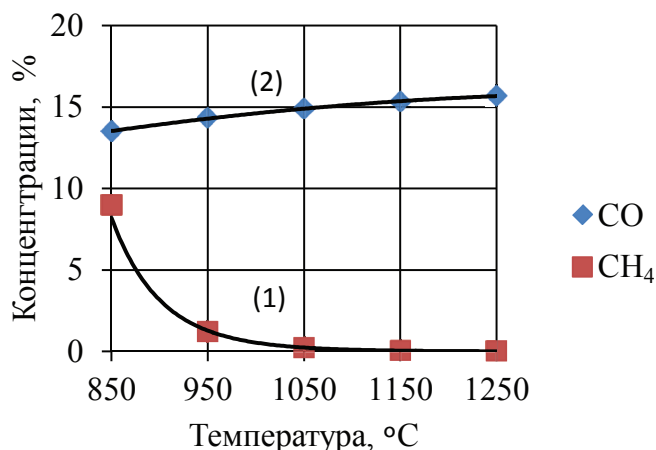


Рис. 4.2. Зависимость равновесного содержания CH_4 (1) и CO (2) в сухом конвертированном газе от температуры при парокислородной конверсии метана (давление 19 атм, отношение $\text{H}_2\text{O} : \text{CH}_4 = 2,5$, температура исходной смеси 350°C)

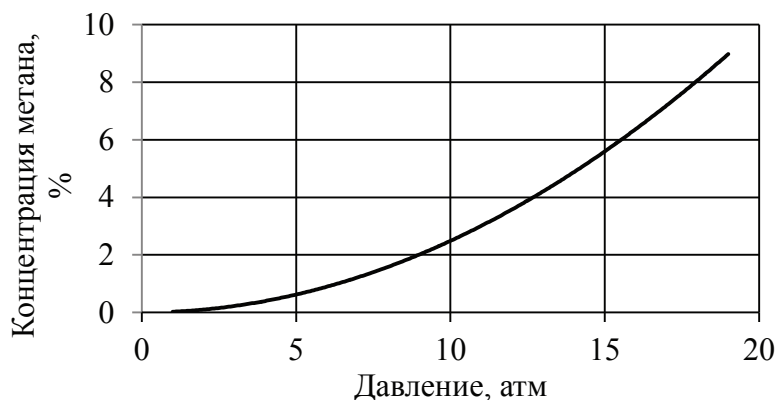


Рис. 4.3. Зависимость равновесного содержания CH_4 в сухом конвертированном газе от давления при парокислородной конверсии метана ($t = 830^\circ\text{C}$, $\text{H}_2\text{O} / \text{CH}_4 = 2,5$, температура исходной смеси 350°C)

Основным реакциям процесса конверсии при определенных условиях может сопутствовать реакция термического распада метана с образованием свободного углерода:



При нагревании одного объема метана с двумя объемами водяного пара в отсутствие катализатора заметное образование углерода начинается при 880 °С (время пребывания составляет 1 с, давление 1 атм). С дальнейшим повышением температуры количество образующегося углерода сначала заметно возрастает, а начиная с 1200 °С уменьшается вследствие ускорения реакции газификации углерода водяным паром.

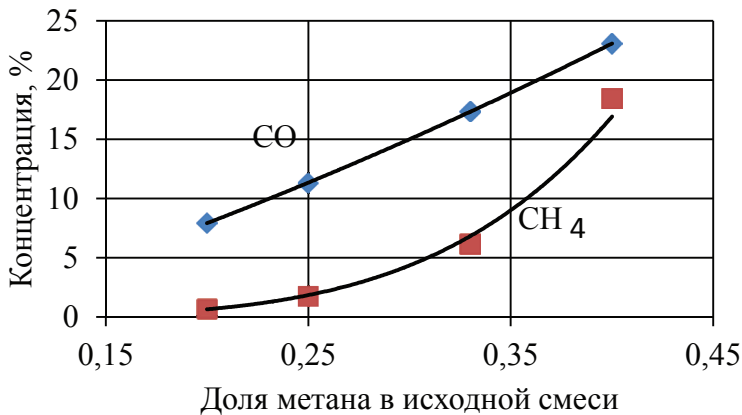


Рис. 4.4. Зависимость равновесного содержания CH_4 и CO в сухом конвертированном газе от температуры при парокислородной конверсии метана (давление 19 атм, $t = 830$ °С, $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 2,5$, температура исходной смеси 350 °С)

Из-за присутствия в природном газе бутана и этилена температура начала выделения углерода снижается соответственно до 650 и 580 °С.

4.2. Расчет равновесного состава [9]

Пусть смесь состоит из следующих газов: метан CH_4 , водяной пар H_2O , диоксид углерода CO_2 , кислород O_2 , азот N_2 . Пусть состав исходной смеси задан в объемных долях, тогда содержание основных элементов в к·атом/моль (килограмм-атомах на 1 кмоль горючего) можно рассчитать как

$$\text{Углерод: } n = r_{\text{CH}_4} + r_{\text{CO}_2} + \sum m \cdot r_{\text{C}_m\text{H}_n}.$$

Водород: $m = 4 \cdot r_{\text{CH}_4} + 2 \cdot r_{\text{H}_2\text{O}} + \sum n \cdot r_{\text{C}_m\text{H}_n}$.

Кислород: $l = r_{\text{H}_2\text{O}} + 2 \cdot r_{\text{CO}_2} + 2 \cdot r_{\text{O}_2}$.

Азот: $q = 2 \cdot r_{\text{N}_2}$.

Материальный баланс продуктов реакции запишем для условия, когда в продуктах конверсии отсутствует кислород и метан. Первое условие очевидно, второе действительно практически выполняется при температуре более 800 °С, когда концентрация метана при атмосферном давлении становится менее 1 %.

Таким образом будем рассматривать равновесие смеси для газов, состоящих из водорода H_2 , водяного пара H_2O , оксида CO и диоксида углерода CO_2 . И в первом приближении пренебрежем равновесной концентрацией метана.

Материальный баланс продуктов конверсии имеет следующий вид: по углероду $n = M_{\text{CO}} + M_{\text{CO}_2}$, по водороду $m = 2 \cdot M_{\text{H}_2} + 2 \cdot M_{\text{H}_2\text{O}}$, по кислороду $l = M_{\text{H}_2\text{O}} + M_{\text{CO}} + 2 \cdot M_{\text{CO}_2}$, по азоту $q = 2 \cdot M_{\text{N}_2}$.

Выражая концентрации продуктов конверсии через концентрацию CO_2 , получим

$$M_{\text{CO}} = n - M_{\text{CO}_2};$$

$$M_{\text{H}_2\text{O}} = l - M_{\text{CO}} - M_{\text{CO}_2} = l - n + M_{\text{CO}_2} - 2 \cdot M_{\text{CO}_2} = l - n - M_{\text{CO}_2};$$

$$M_{\text{H}_2} = 0,5 \cdot m - M_{\text{H}_2\text{O}} = 0,5 \cdot m - (l - n) + M_{\text{CO}_2}.$$

Подставляя полученные концентрации в выражение для константы равновесия водяного газа $K = \frac{M_{\text{CO}_2} \cdot M_{\text{H}_2}}{M_{\text{CO}} \cdot M_{\text{H}_2\text{O}}}$, после преобразований

получим

$$M_{\text{CO}_2} = \left[\frac{0,5 \cdot m + n}{2 \cdot (1 - K)} - \frac{l}{2} \right] \cdot \left[\sqrt{1 - \frac{4 \cdot (n - l) n K}{(1 - K) \left[\frac{0,5 \cdot m + n}{1 - K} - l \right]^2}} \right]. \quad (4.3)$$

Суммарная масса газов естественно равна начальной массе веществ

$$M = n + 0,5 \cdot m + 0,5 q. \quad (4.4)$$

Концентрация азота $M_{\text{N}_2} = 0,5 \cdot q$.

Концентрация метана может быть рассчитана с учетом выражения (4.1)

$$M_{\text{CH}_4} = \frac{M_{\text{CO}} \cdot M_{\text{H}_2}^3 \cdot P^2}{K_2 \cdot M_{\text{H}_2\text{O}} \cdot M_{\text{r}}^2} \quad (4.5)$$

При этом суммарная масса газа пересчитывается как

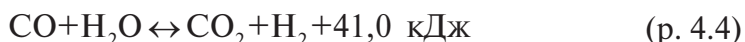
$$M = n + 0,5 \cdot m + 0,5q + M_{\text{CH}_4} \quad (4.6)$$

Уже первого приближения достаточно для расчета оборудования, тем более, что реакция (4.2), как правило, равновесия не достигает.

4.3. Паровая конверсия природного газа на предприятии «Метафракс»

В составе действующего производства метанола на предприятии «Метафракс» (г. Губаха, Пермский край) мощностью до 1 млн тонн готовой продукции в год эксплуатируются две трубчатые печи, в которых осуществляется процесс конверсии природного газа, подогрев технологических потоков, а также производство и перегрев энергетического пара. Конверсия природного газа осуществляется в трубчатых печах риформинга в присутствии никелевого катализатора в условиях повышенных температур и давлений. Пар реагирует с газообразными углеводородами, образуя конверсионный газ, состоящий из двуокиси углерода, окиси углерода, водорода, метана. Концентрация каждого компонента в конвертированном газе зависит от соотношения массы пара и углерода, а также от температуры и давления газов на выходе из слоя катализатора.

Основное значение имеют две реакции:



Процесс паровой конверсии осуществляется при следующих условиях:

1. Расчетная температура конвертированного газа на выходе из печи 890 °С.

2. Давление конвертированного газа на выходе из печи 19,3 кгс/см².

3. Мольное соотношение пар: природный газ — 3:1.

Равновесное состояние между компонентами в смеси конверсионного газа определяется константой равновесия реакции при принятых условиях работы. Паровая конверсия природного газа осуществляется в трубчатой печи, в радиационной камере которой размещены 496 катализаторных труб в 16 рядов по 31 штуке в каждом ряду. Общий объем загружаемого катализатора 55 м³ на одну печь.

Сера, содержащаяся в природном газе, является сильнодействующим ядом для никелевых катализаторов риформинга и синтеза, а также способна вызывать коррозию аппаратуры. Поэтому содержание серы в природном газе, идущем на конверсию, не должно превышать 0,4 мг/нм³. Сера в природном газе химически связана с углеводородными соединениями и устраняется путем восстановления с последующей адсорбцией образовавшегося сероводорода.

Первая стадия: $RSH + H_2 \rightarrow RH + H_2S$, где R — радикал углеводорода.

проводится в температурном интервале 300–400 °С над катализатором в присутствии избыточного водорода, который подается с потоком продувочного газа из цикла синтеза.

Образовавшийся при восстановлении серы сероводород устраняется методом адсорбции окисью цинка по реакции:



В качестве катализатора—поглотителя применяется комбинированный катализатор KATALCO_{JM} 33–1, состоящий из: 75–90 % окиси цинка ZnO; 1–25 % окиси никеля NiO; 1÷5 % окиси железа Fe₂O₃.

После очистки природный газ смешивается с водяным паром высокого давления и поступает в печь (см. рис. 4.5). Перед поступлением в реакционные трубы трубчатой печи парогазовая смесь (ПГС) предварительно подогревается в газоходе печи за счет тепла дымовых газов. Затем ПГС через систему коллекторов распределяется по вертикально расположенным реакционным трубам. Тепло, необходимое для обеспечения реакции, получается за счет сжигания топливного газа в 153 горелках, расположенных в верхней части печи в 17 рядов по 9 горелок в каждом ряду. При пуске производства горелки работают только на природном газе. При нормальном технологическом процессе сжигается также продувочный газ, получаемый при синтезе метанола. Рекуперация тепла дымовых газов осуществляется в испарительных пакетах, пароперегревателе, подогревателе ПГС, двух возду-

хоподогревателях, установленных в газоходе трубчатой печи. Воздух, необходимый для горения топливной смеси в печи, подается вентилятором с приводом от паровой турбины. Дымовые газы удаляются с помощью дымососа с приводом от паровой турбины.

Управление технологическим процессом производства метанола централизовано и осуществляется из центрального пункта управления (ЦПУ). Автоматизированная система управления технологическим процессом производства метанола (АСУ ТП) выполнена на базе распределенной системы управления (РСУ) «Delta V» фирмы «Fisher-Rosemount». Данное программное обеспечение выполняет автоматическое ведение заданного технологического режима, контроль основных параметров процесса, предупредительную, аварийную сигнализацию при отклонениях параметров от нормы, указанной в технологическом регламенте, автоматическую защиту при аварийных ситуациях.

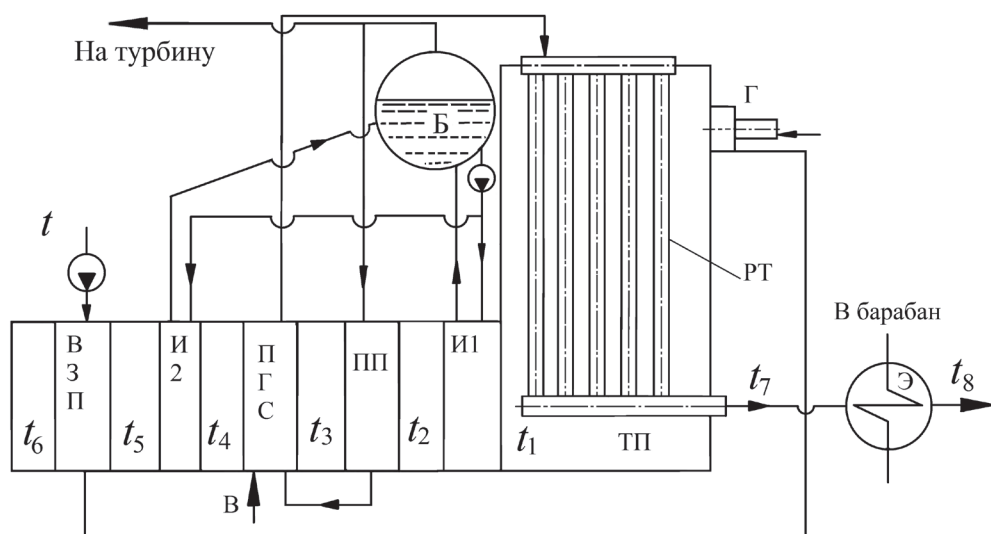


Рис. 4.5 Схема печи для паровой конверсии метана

Обозначения: И1 — испаритель первой ступени, ПП — пароперегреватель, ПГС — подогреватель парогазовой смеси, И2 — испаритель второй ступени, ВЗП — воздухоподогреватель, Б — барабан, ТП — трубчатая печь, РТ — реакционные трубы с катализатором, Э — экономайзер, Г — горелка

Технологический процесс производства метанола разработан английской фирмой «ICI». Проект во всех частях выполнен английской фирмой «Davy McKee».

4.3.1. Тепловой расчет трубчатой печи

На рис. 4.6 приведена расчетная схема трубчатой печи для паровой конверсии природного газа.

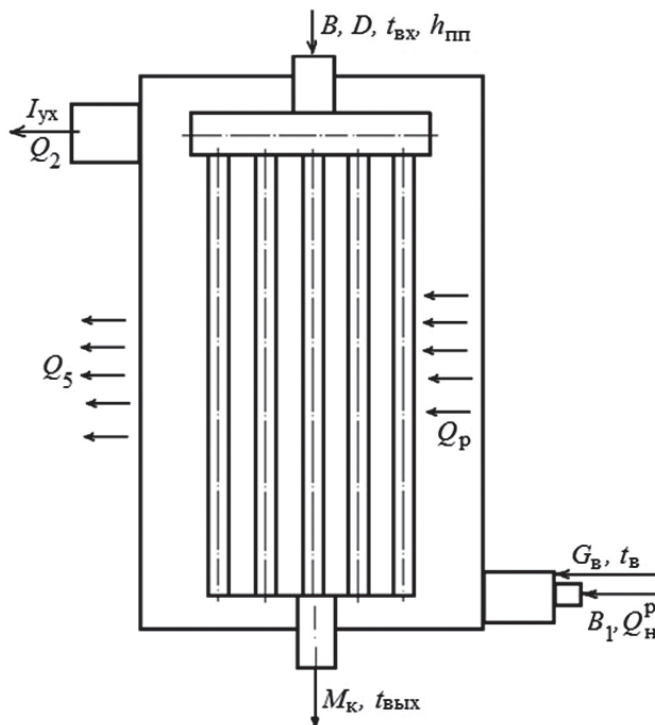


Рис. 4.6. Технологическая схема печи для конверсии природного газа водяным паром

В трубчатые элементы печи, заполненные катализатором ГИАП, подают смесь природного газа с расходом B с водяным паром с расходом D . Температура парогазовой смеси на входе в трубчатые элементы $t_{вх}$, энтальпия перегретого пара $h_{пп}$. Реакция конверсии природного газа водяным паром эндотермическая, поэтому при протекании реакции конверсии к трубчатым элементам подводится теплота реакции Q_p . Массовый расход конвертированного газа M_k , температура которого равна $t_{вых}$. Для обогрева печи в горелках сжигают смесь продувочного конвертированного и природного газа с расходом B_1 , имеющего теплоту сгорания Q_h^p . В горелку подают подогретый до температуры t_b воздух с коэффициентом избытка воздуха α . Из печи уходят

продукты сгорания с температурой на выходе их топки t_{yx} , физическая теплота которых используется для получения пара, подогрева парогазовой смеси и воздуха.

При расчете печи заданными параметрами являются: состав технологического природного газа (в объемных процентах); расход природного газа на технологию B , м³/ч; объемное отношение пар/газ на входе в печь ξ ; давление конвертированного газа на входе $p_{вх}$ в печь, кгс/см²; давление конвертированного газа на выход $p_{вых}$ из печи, кгс/см²; температура ПГС на входе в печь $t_{вх}$, °С; температура конвертированного газа на выходе из печи $t_{вых}$, °С; температура дымовых газов на выходе из печи t_{yx} , °С; температура воздуха на входе в печь $t_{в}^{\circ}$; состав топливного газа, состоящий из продувочного газа синтеза метанола и природного газа (в объемных процентах). Требуется определить расход топливного газа, подаваемого в горелки трубчатой печи B_1 .

При выборе параметров процесса конверсии углеводородных газов, в соответствии с производственными данными, исходят из того, что содержание CO₂, CO, H₂, H₂O соответствует равновесию реакции водяного газа. Количество добавляемого водяного пара выбирают в зависимости от состава исходного углеводородного газа и давления процесса конверсии. Задаются остаточным содержанием метана в газе.

При заданных объемном r_{ig} составе исходного технологического топлива и соотношении объемов водяного пара и газа ξ рассчитывают объемные доли компонентов для топлива в смеси, которые составят

$$r_i = \frac{r_{ig}}{1 + \zeta}, \text{ и для водяного пара } r_{H_2O} = \frac{\zeta}{1 + \zeta}. \text{ Кроме того, при известных}$$

плотностях всех компонентов ρ_i рассчитывают плотность исходной смеси $\rho_{вх} = \sum \rho_i \cdot r_i$, массы всех компонентов смеси $\gamma_i = \rho_i \cdot r_i$, кг/м³, и массовые доли компонентов в исходной смеси $m_i = \gamma_i / \gamma_{\Sigma}$.

При известном объемном составе смеси с использованием выражений (4.3)–(4.6) рассчитывают объемный состав конвертированного газа, при этом константы равновесия определяют по приведенным в разделе 4.1 аппроксимациям в зависимости от температуры конвертированного газа.

При заданном объемном расходе природного газа B и объемном соотношении паров воды и природного газа ξ суммарный объемный расход смеси составит $B \cdot (1 + \xi)$, массовый расход исходной сме-

си $B \cdot (1 + \xi) \cdot \rho_{\text{вх}}$. Масса полученных продуктов конверсии, очевидно, должна быть равна массе исходных продуктов. Это позволяет рассчитать массовое и объемное количество продуктов конверсии.

4.3.2. Тепловой баланс трубчатой печи

Уравнение теплового баланса трубчатой печи имеет следующий вид:

$$Q_1 + Q_{\text{фпгс}} + Q_{\text{фв}} = Q_2 + Q_p + Q_5 + Q_k. \quad (4.7)$$

Приход тепла:

Теплота, выделившаяся при сжигании топливного газа с расходом B_1 , МВт,

$$Q_1 = B_1 \cdot Q_n^p,$$

где Q_n^p — низшая теплотворная способность топливного газа, сжигаемого с воздухом в горелках, кДж/м³. Теплоту сгорания топливного газа определим по формуле:

$$Q_n^p = 0,01(10,8H_2 + 12,65CO + 35,85CH_4 + 63,8C_2H_6 + 93,3C_3H_8), \quad (4.8)$$

где состав газа задан в % по объему.

Физическая теплота парогазовой смеси, МВт,

$$Q_{\text{фпгс}} = B \cdot C_1^0 \cdot t_{\text{вх}} + D \cdot h_{\text{пп}}; \quad (4.9)$$

здесь C_1^0 — средняя изобарная теплоемкость исходного углеводородного газа, кДж/(кг·К); D — массовый расход пара, кг/с; $h_{\text{пп}}$ — энтальпия перегретого пара при давлении и температуре на входе в трубчатую печь.

Физическая теплота горячего воздуха

$$Q_{\text{фв}} = \alpha \cdot V^0 \cdot B_1 \cdot c_v \cdot t_v, \quad (4.10)$$

где α — коэффициент избытка воздуха; V^0 — теоретически необходимое количество воздуха, рассчитывается по выражению (1.3) либо принимается по данным [10]; c_v — объемная теплоемкость воздуха, кДж/(м³·К); t_v — температура воздуха на входе в печь, °С.

Среднюю теплоемкость исходного углеводородного газа, конвертированного влажного газа определим по формуле: $C_{pi} = \sum m_i \cdot c_i$, где m_i — массовая доля компонента в смеси, c_i — массовая теплоемкость компонента. Теплоемкости компонентов газа имеют следующую за-

зависимость от температуры: $C_p = \left(a + b \cdot T \frac{c'}{T^2} \right) / \mu$, Дж/(кг·К), где μ — молекулярная масса компонента, кг/кмоль. Значения коэффициентов для расчета теплоемкостей компонентов приведены в табл. 4.1 [2].

Расход тепла:

Потери теплоты с уходящими из печи газами, МВт,

$$Q_2 = I_{yx} \cdot B_1 \cdot 10^{-3}. \quad (4.11)$$

Энтальпии продуктов сгорания на выходе из печи при температуре t_{yx} рассчитываем по выражениям (1.8) — (1.18), теплоемкости трехатомных газов, водяных паров, азота и воздуха взяты из [1].

Теплота реакции, МВт,

$$Q_p = \left[\sum (m_i \cdot \Delta H_{fi}^0)_{\text{прод}} - \sum (m_i \cdot \Delta H_{fi}^0)_{\text{исх.в-в}} \right] \cdot M_k \cdot 10^{-3}. \quad (4.12)$$

Согласно закону Гесса *тепловой эффект химической реакции равен разности сумм теплот образования (ΔH_f) продуктов реакции и исходных веществ, умноженных на стехиометрические коэффициенты (ν); m_i — массовые доли продуктов реакции и исходных веществ.*

Таблица 4.1

Таблица для расчета теплоемкостей газов

Вещество	Размерность коэффициентов, Дж/(моль·К)			Массовая теплоемкость при $T = 783$ К, Дж/(кг·К)	Массовая теплоемкость при $T = 1163$ К, Дж/(кг·К)
	a	b	c		
CO	28,41	0,0041	−46000	1126,6	1183,725
CO ₂	44,14	0,00904	−833000	1133,2	1228,129
H ₂ O	30	0,01071	33000	2135,5	2360,007
N ₂	27,87	0,00427	—	1114,8	1172,715
H ₂	27,28	0,00326	50200	14957	15554,25
CH ₄	14,32	0,07466	−1,7E-05	3880,8	4848,394
C ₂ H ₆	5,75	0,30356	−5,8E-05	8114,6	—
C ₃ H ₈	1,72	0,27075	−9,7E-05	4857,2	—
C ₄ H ₁₀	18,23	0,30356	−9,3E-05	4412,4	—
C ₅ H ₁₂	6,9	0,42593	−0,00015	4727,8	—

Для вычисления теплового эффекта реакции воспользуемся табличными данными теплот образования веществ (кДж/кг) [2]:

CO	CO ₂	H ₂ O	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂	H ₂
3947,5	8943,4	13433,9	4678,1	2822,3	2360,2	2175,0	2033,9	0

Потери в окружающую среду (через обмуровку) принимают 1,5% от тепловыделений при сжигании топливного газа, МВт:

$$Q_5 = 0,015 \cdot Q_1. \quad (4.13)$$

Тепло конвертированного газа на выходе из печи, МВт:

$$Q_k = M_k \cdot C^0 \cdot t_{\text{вых}}, \quad (4.14)$$

где C^0 — средняя теплоемкость влажного конвертированного газа на выходе, кДж/(кг·К).

Подставляя найденные выражения в уравнение теплового баланса, получим выражение для расчета расхода топливного газа.

5. Горение твердых топлив

5.1. Основы кинетики горения углерода

Процесс горения твердого натурального топлива представляет собой комплекс сложных физико-химических явлений: теплообмен частиц со средой, выход и горение летучих, горение коксового остатка.

Принято считать, что процесс горения можно разбить на относительно независимые стадии: прогрев частицы до выхода или воспламенения летучих, горение летучих веществ около частицы, способствующее быстрому прогреву частицы, горение коксового остатка, состоящего практически только из углерода и золы.

Горение летучих, как и прогрев частиц, — относительно быстрый процесс по сравнению с горением коксового остатка. Горение коксового остатка составляет до 90 % общего времени горения угольной частицы. Изменение массы коксовой частицы во времени можно определить следующим образом. Если за время $d\tau$ сферическая частица выгорит настолько, что ее радиус уменьшится на dr , то масса исчезнувшего за это время углерода, кг,

$$dM = -\rho F dr. \quad (5.1)$$

Поток газифицируемого углерода (скорость выгорания углерода), кг/(м²·с), т. е. количество прореагировавшего углерода за единицу времени с единицы поверхности j_c , определится как

$$j_c = \frac{dM}{F d\tau} = -\frac{F \rho dr}{F d\tau} = -\rho \frac{dr}{d\tau}. \quad (5.2)$$

Время, в течение которого радиус частицы уменьшится от начального размера r_0 до какого-то значения r , с, определится как интеграл

$$\tau = - \int_{r_0}^r \frac{\rho dr}{j_c}, \quad (5.3)$$

а полное время выгорания частицы, с, как

$$\tau = - \int_{r_0}^0 \frac{\rho dr}{j_c}. \quad (5.4)$$

Горение углерода — гетерогенный процесс, определяемый как кинетикой горения углеродного массива частицы, так и диффузионным переносом кислорода и продуктов сгорания у поверхности горячей частицы.

5.1.1. Основные химические реакции горения углерода

Экспериментальные исследования показали, что взаимодействие кислорода с углеродной частицей приводит к образованию как оксида, так и диоксида углерода. Механизм образования первичных окислов следующий: из газового объема кислород адсорбируется на поверхности углерода. На поверхности атомы кислорода вступают в химическое соединение с углеродом, образуя сложные углеродно-кислородные комплексы C_xO_y . Комплексы распадаются с образованием CO_2 и CO . Скорость распада сильно увеличивается с ростом температуры. Кроме первичных реакций, существенное влияние на скорость горения оказывают вторичные реакции: взаимодействие углерода с диоксидом углерода и реакция горения оксида углерода. Горение углерода можно формально характеризовать следующими химическими реакциями:

- первичные реакции углерода с кислородом:



- вторичная гомогенная реакция горения оксида углерода в пограничном слое:



- вторичная гетерогенная реакция взаимодействия диоксида углерода с углеродом



При гетерогенном горении углерода реакция протекает на его поверхности, к которой поступают молекулы кислорода из газового объема. Обычно считают, что изменение констант скоростей реакций от температуры подчиняется закону Аррениуса. Тогда для каждой гетерогенной реакции будет справедливо равенство

$$j_i = c_i k_{0i} \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right), \quad (5.5)$$

где i — номер реакции.

В настоящее время имеется обширный экспериментальный материал по значениям кинетических констант реакций углерода различных видов топлива с газами. Энергия активации для реакции (р. 5.1) для коксов различных топлив имеет следующие значения, кДж/моль:

древесный уголь	75–84;
торф	85;
бурый уголь	90–105;
каменный уголь.....	115–135;
тощий уголь и антрацит.....	140–146;
электродный уголь.....	167.

На основании экспериментальных данных обнаружена связь между величиной энергии активации E , Дж/моль, и величиной предэкспоненциального множителя, который может быть рассчитан по выражению [11]

$$\lg k_1 = 0,208 \cdot 10^{-4} E_1 + 2. \quad (5.6)$$

Исследования показали, что между энергиями активации различных реакций углерода с O_2 и CO_2 для одного и того же кокса имеется определенная связь: $E_2/E_1 = 1,1$; $E_3/E_1 = 2,2$.

5.1.2. Теория гетерогенного горения углерода

В чистом виде гетерогенные реакции проявляются в крайне ограниченных областях температур, когда скорости этих реакций малы. Искажение закона реагирования вызывается появлением диффузионного торможения: диффузией кислорода и продуктов горения в объеме, окружающем горящую частицу, и диффузией внутри массы кокса.

Физическая картина заключается в следующем: кислород подводится к внешней поверхности куска; на участках этой поверхности,

где нет трещин, часть кислорода вступает в соединение с углеродом и выделяется определенное количество оксида и диоксида углерода.

При горении углеродной частицы можно выделить два основных процесса, определяющих скорость выгорания: диффузию кислорода к поверхности углеродной частицы и собственно скорость химического реагирования кислорода с углеродом [3].

Рассмотрим общую теорию гетерогенного горения на примере горения одиночной углеродной сферической частицы, принимая следующие условия (рис. 5.1):

1. Концентрация кислорода по всей поверхности одинакова.
2. Реакция протекает на поверхности с образованием конечных продуктов, вторичное реагирование на поверхности и в газовом объеме отсутствует, т. е. идет только реакция (5.1).
3. Имеет место реакция первого порядка по кислороду.

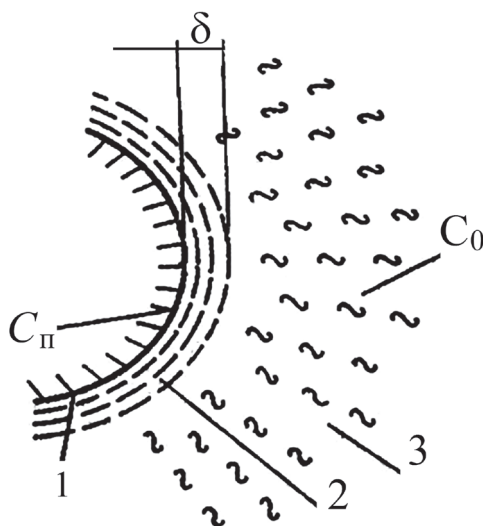


Рис. 5.1. Схема горения углеродной частицы:

1 — поверхность частицы; 2 — пограничная пленка; 3 — зона турбулентного потока; c_0 — концентрация кислорода в объеме газа; c_p — концентрация кислорода на поверхности частицы; δ — толщина диффузионного пограничного слоя [13]

Поток кислорода, поглощаемый за счет химического реагирования, может быть рассчитан по формуле, кг/(м²·с),

$$j = kc_p, \quad (5.7)$$

где k — константа скорости химического реагирования, м/с; c_n — концентрация кислорода на поверхности частицы кокса, кг/м³. С другой стороны, поток кислорода, доставляемый за счет диффузии к реагирующей поверхности, кг/(м²·с),

$$j = \alpha_D (c_0 - c_n), \quad (5.8)$$

где α_D — коэффициент диффузионного массообмена, м/с; c_0 — концентрация кислорода в объеме газа, кг/м³.

Приравнивая потоки и исключая неизвестное значение концентрации углерода на поверхности c_n , получим выражение для константы обобщающей скорости взаимодействия кислорода с горящей углеродной частицей, включающей как диффузионное сопротивление, так и сопротивление химической реакции, кг/(м²·с),

$$j = \alpha_{эф} c_0 = \frac{c_0}{\frac{1}{k} + \frac{1}{\alpha_D}}, \quad (5.9)$$

где $\alpha_{эф}$ — коэффициент реакционного газообмена, м/с.

В области низких температур скорость химических реакций мала (см. рис. 5.2) и во много раз меньше $k \ll \alpha_D$ ($1/k \gg 1/\alpha_D$) скорости, с которой кислород может быть доставлен диффузией к поверхности. Процесс ограничивается скоростью самого химического реагирования ($j = kc_0$). Поэтому эта область протекания реакции получила название кинетической. Концентрация кислорода на поверхности частицы равна концентрации кислорода в объеме газа $c_n = c_0$. При высоких температурах горение в кинетической области может наступить при больших скоростях потока и малых размерах частиц топлива.

При высоких температурах скорость реакции, определяемая законом Аррениуса $k = k_0 \cdot \exp [-E/(RT)]$, настолько возрастает, что процесс горения начинает лимитироваться скоростью доставки кислорода к частице $k \gg \alpha_D$ ($1/k \ll 1/\alpha_D$). Скорость реакции настолько велика, что доставляемый диффузией кислород мгновенно вступает в химическую реакцию $c_n \rightarrow 0$. Скорость горения в этом случае определяется скоростью диффузии кислорода к поверхности частицы ($j = \alpha_D c_0$), режим горения называется диффузионным. При сжигании твердого топлива в плотном либо псевдооживленном слое горение крупных частиц идет обычно в диффузионной области. При пылевидном сжигании относительная скорость между газом и топливной частицей невелика, при

этом число Шервуда стремится к двум: $Sh = \alpha_D \cdot \delta / D = 2$. В данном выражении коэффициент молекулярной диффузии рассчитывают как коэффициент взаимодиффузии кислорода в азоте

$$D = 0,16 \cdot 10^{-4} (T/273)^{1,9}. \quad (5.10)$$

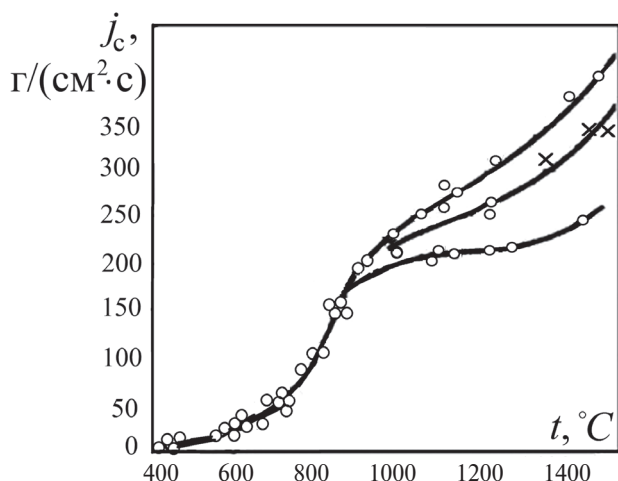


Рис. 5.2. Зависимость удельного потока реагирования антрацитов от температуры по опытам Л. Н. Хитрина [13]

В данной области поток почти пропорционален температуре $j = \alpha_D \cdot c_0 \sim D \cdot c_0 \sim T^{1,9} \cdot T^{-1} \sim T^{0,9}$. С уменьшением диаметра частицы падает диффузионное сопротивление $1/\alpha_D = \delta/2D$, т.е. уменьшение диаметра пылевых частиц позволяет повысить скорость их горения.

5.1.3. Роль вторичного реагирования

Поток кислорода, поступающий на реагирование j , связан с потоком реагирующего углерода j_c соотношением $j_c = \nu j$, где ν — стехиометрический коэффициент, зависящий от выхода конечных продуктов CO и CO₂.

При реагировании только до CO₂ ($C + O = CO_2$) $\nu = 12/32 = 0,375$. При реагировании только до CO ($2C + O_2 = 2CO$) $\nu = 24/32 = 0,75$. Таким образом, количество газифицированного углерода зависит от того, какие протекают реакции.

Процесс химического реагирования углеродной частицы, обтекаемой потоком с малой скоростью, может быть представлен следующей схемой (см. рис. 5.3):

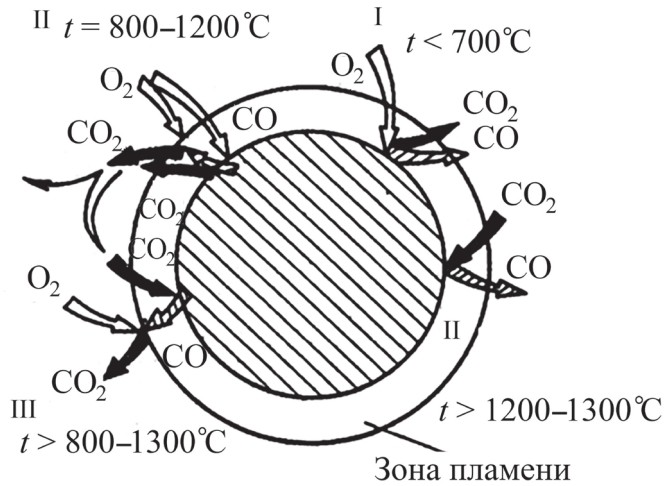
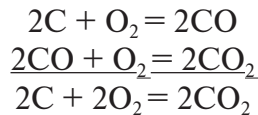


Рис. 5.3. Влияние вторичного реагирования на поток газифицированного углерода [13]

1. При сравнительно невысоких температурах $t < 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ кислород реагирует с углеродом с образованием CO и CO_2 . Реакции (р. 5.3) и (р. 5.4) при этих температурах практически не идут. Поскольку CO и CO_2 образуются в практически равных количествах, стехиометрический коэффициент $\nu \approx (0,75 + 0,375)/2 \approx 0,5$.

2. При более высоких температурах ($t = 700\text{--}1200\text{ }^{\circ}\text{C}$) оксид углерода может вступить во вторичную реакцию (р. 5.3) и сгореть в пограничном слое, потребляя часть кислорода, поступающего к поверхности частицы. В этом случае сумма реакций (р. 5.2) и (р. 5.3) может быть представлена результирующей реакцией (р. 5.1):

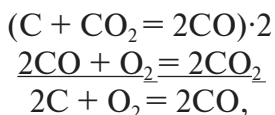


и стехиометрический коэффициент равен $\nu = 0,375$.

3. При температуре более $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ становится заметной реакция (р. 5.4), углекислота может частично возвратиться и вступить во вторичную реакцию с углеродом, образуя оксид углерода. Поэтому при температурах $t = 1200\text{--}1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ стехиометрический коэффициент возрастает и может быть принят в этом диапазоне температур равным $\nu \approx 0,5$.

4. При очень высоких температурах ($t > 1300\text{ }^{\circ}\text{C}$) процесс восстановления CO_2 по реакции (р. 5.4) может протекать настолько бы-

стро, что при вторичном реагировании будет образовываться такое количество оксида углерода, на окисление которого затратится весь кислород. В этом случае кислород не будет достигать поверхности частицы и основным процессом станет реагирование углерода с углекислотой. В этом случае результирующей реакцией является реакция (р. 5.2):



и стехиометрический коэффициент равен $\nu = 0,75$.

5.1.4. Время выгорания частицы углерода

Практически в процессе сжигания наиболее интересной величиной является длительность горения частицы топлива. В частности, в случае пылеугольного сжигания, когда твердое топливо движется вместе с воздухом, именно время сгорания топлива важно для расчета габаритов топki.

Подставляя выражение (5.9) в (5.4), рассчитаем время, в течение которого радиус частицы кокса уменьшается от начального размера r_0 до 0, учитывая, что $\alpha_D = \frac{Sh \cdot D}{\delta} = \frac{Sh \cdot D}{2r}$:

$$\tau = -\rho \int_{r_0}^0 \frac{dr}{j_c} = +\rho \int_0^{r_0} \frac{dr}{\nu c_0} (1/k + 1/\alpha_D) = \frac{\rho r_0}{\nu k c_0} + \frac{\rho r_0^2}{Sh \cdot \nu D c_0}. \quad (5.11)$$

Таким образом, полное время горения частицы описывается зависимостью, представляющей собой сумму «кинетического» и «диффузионного» времени горения. При пылеугольном сжигании $Sh \rightarrow 2$, и тогда полное время сгорания одиночной углеродной частицы может быть рассчитано как

$$\tau = \frac{\rho r_0}{\nu k c_0} + \frac{\rho r_0^2}{2\nu D c_0}. \quad (5.12)$$

Исследования, проведенные в ВТИ [10], показали, что горение частиц размером более 100 мкм идет в диффузионной области. В кинетической области идет горение частиц антрацита размером менее 100 мкм. Время выгорания для частиц от 100 мкм до 1 мм может быть рассчитано по эмпирической формуле [10]

$$\tau_{г.к} = k_{г.к} \cdot 2,21 \cdot 10^8 \frac{\rho \delta^2}{T_{г}^{0,9} O_2}, \quad (5.13)$$

где $k_{г.к}$ — коэффициент, учитывающий свойства угля; ρ — плотность топлива, кг/м³; δ — диаметр частиц топлива, м; T — температура, К; O_2 — концентрация кислорода, %. Сопоставим эмпирическую формулу с аналитическим выражением (5.12) для диффузионного режима выгорания одиночной частицы:

$$\tau = \frac{\rho r_0^2}{2\nu D c_0}. \quad (5.14)$$

Подставим в выражение (5.14) выражения для расчета коэффициента молекулярной диффузии (5.10) и концентрации кислорода в виде

$$c_0 = 1,429 \cdot \frac{O_2}{100} \left(\frac{273}{T} \right). \quad (5.15)$$

После преобразований получим

$$\tau = \frac{\rho r_0^2}{2\nu D c_0} = \frac{\rho r_0^2}{2\nu_0 1,429 \cdot \frac{O_2}{100} \cdot \frac{273}{T} \cdot 0,16 \cdot 10^{-4} \left(\frac{T}{273} \right)^{1,9}} = K \frac{\rho r_0^2}{O_2 \cdot (T)^{1,9}}. \quad (5.16)$$

Аналитическое выражение с точностью до постоянной K совпадает с эмпирическим. Это обстоятельство и свидетельствует о том, что горение коксовых частиц с размером более 100 км при температуре более 1200 °С протекает в диффузионной области реагирования.

5.2. Температура горячей частицы углерода

Изменение температуры одиночной горячей частицы топлива может быть рассчитано из очевидного нестационарного уравнения теплового баланса [10, 11]:

$$c_{\text{ч}} V_{\rho_{\text{ч}}} \frac{dT_{\text{ч}}}{d\tau} = -\alpha F (T_{\text{ч}} - T_{\text{г}}) - \sigma_0 \varepsilon_{\text{пр}} F (T_{\text{ч}}^4 - T_{\text{г}}^4) + j_c \cdot F \cdot Q_{\text{к}}. \quad (5.17)$$

Изменение температуры T_q горящей частицы топлива объемом V (площадь поверхности F) обусловлено выделением теплоты окисления коксового остатка Q_k при протекании реакции и отводом теплоты за счет конвективного и радиационного потоков. Здесь c_q — массовая теплоемкость частицы кокса, кДж/(кг·К); ρ_q — плотность частицы кокса, кг/м³; α — конвективный коэффициент теплоотдачи, Вт/(м²·К); σ_0 — постоянная Стефана—Больцмана, Вт/(м²·К⁴); $\varepsilon_{пр}$ — приведенная степень черноты; T_r — температура газового потока, °С; j_c — удельный поток реагирующего углерода, кг/(м²·с).

Разделив правую и левую часть уравнения на F и вводя удельную поверхность как отношение $S = \frac{F}{V} = \frac{6}{\delta}$, получим

$$\frac{c_p \delta}{6} \frac{dT_q}{d\tau} = -\alpha(T_q - T_r) - \sigma_0 \varepsilon_{пр} (T_q^4 - T_r^4) + j_c Q_k. \quad (5.18)$$

Поскольку перестройка полей концентраций и температур происходит существенно быстрее выгорания частицы, то без особого ущерба для точности расчета можно ограничиться квазистационарной задачей

$$\alpha(T_q - T_r) + \sigma_0 \varepsilon_{пр} (T_q^4 - T_r^4) = j_c Q_k. \quad (5.19)$$

В общем случае следует учитывать и конвективный и лучистый тепловые потоки, а поток реагирующего углерода как функцию константы скорости химического реагирования k и коэффициента диффузионного массообмена α_D (см. выражение (5.9)).

Для мелких частиц $\delta < 1$ мм неподвижных относительно газового потока преобладающим становится конвективный теплообмен, тогда

$$\alpha = \frac{Nu \cdot \lambda}{\delta} = 2 \frac{\lambda}{\delta} = \frac{\lambda}{r} = 2 \frac{0,1}{0,001} = 200 \text{ Вт/(м}^2\text{·К)}, \quad (5.20)$$

температура перегрева становится равной $\Delta t = \frac{j_c \cdot Q_k}{\alpha}$.

В случае горения в кинетической области температура перегрева определится как

$$\Delta t = \frac{v k c_0 Q}{\lambda} \cdot r. \quad (5.21)$$

В случае горения в диффузионной области

$$\Delta t = \frac{\nu \alpha_D c Q}{\lambda} \cdot r. \quad (5.22)$$

Учитывая, что для одиночной частицы коэффициент диффузионного массообмена может быть определен как

$$\alpha_D = \frac{\text{Sh} \cdot D}{\delta} = \frac{2D}{r}, \quad (5.23)$$

получим выражение для температуры перегрева в диффузионной области реагирования в виде

$$\Delta t = \frac{\nu c Q}{\lambda} \cdot r \cdot \frac{D}{r} = \nu c Q \frac{D}{\lambda}. \quad (5.24)$$

Теплота сгорания углерода Q_k зависит от соотношения первичных реакций окисления углерода и может быть принята в диапазоне от 18,4 МДж/кг (горение до CO) до 32,8 МДж/кг (горение до CO₂). Для нахождения максимального перегрева частицы, естественно, надо брать максимальные значения теплоты сгорания. Температуру перегрева частицы приходится рассчитывать методом последовательных приближений, так как от нее зависят теплофизические параметры. Коэффициенты теплопроводности λ_r и вязкости ν_r можно рассчитать по выражениям, представляющим собой интерполяцию табличных значений этих величин:

$$\lambda_r = \frac{1,926 + 0,0047 \cdot T_{cp}}{100}, \quad (5.25)$$

$$\nu_r = \left[-25 + 9,017 \cdot 10^{-2} \cdot T_{cp} + 5,214 \cdot 10^{-5} \cdot T_{cp}^2 \right] \cdot 10^{-6}, \quad (5.26)$$

где $T_{cp} = 0,5 \cdot (T_{\text{ч}} + T_r)$, К — средняя температура в пограничном слое.

Коэффициент молекулярной диффузии кислорода в азоте следует также рассчитывать при средней температуре в пограничном слое [10]:

$$D = 0,16 \cdot 10^{-4} \cdot (T_{cp} / 273)^{1,9}. \quad (5.27)$$

В кинетической области уменьшение диаметра частиц угля ведет к снижению их температуры, поскольку коэффициент теплоотдачи при этом растет, а интенсивность тепловыделения на единице поверхности не изменяется (рис. 5.4, 5.5). В диффузионной области температура перегрева остается практически неизменной.

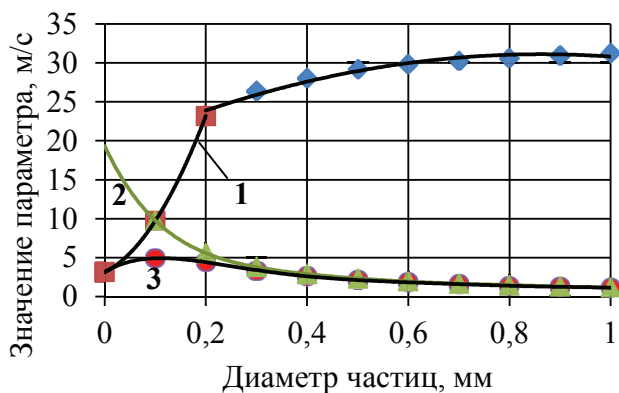


Рис. 5.4. Изменение константы скорости химического реагирования (1), коэффициента диффузионного массообмена (2) и коэффициента реакционного газообмена (3) в зависимости от диаметра частицы топлива

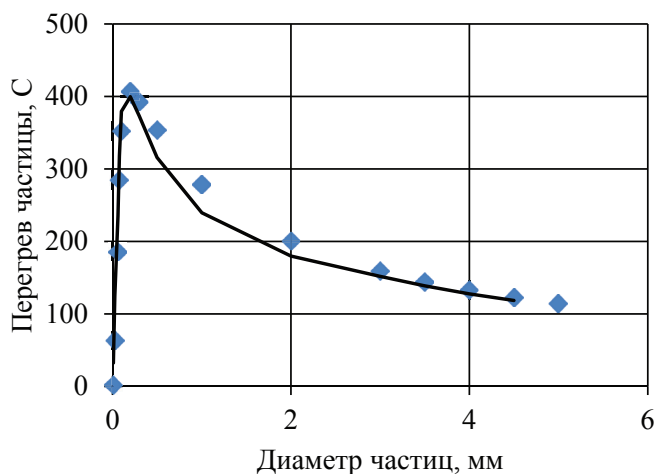


Рис. 5.5. Изменение температуры перегрева в зависимости от диаметра частицы топлива

5.3. Моделирование слоевого сжигания угля

Рассмотрим характер горения твердого топлива, лежащего на решетке, при верхней его загрузке (см. рис. 5.6). По высоте слоя можно выделить следующие зоны: зона выжигания шлака, зона горящего кок-

са, включающая в себя кислородную и восстановительную зоны, зона подсушки топлива и, наконец, свежее топливо. По мере выгорания топливо проходит все зоны. В первый период после поступления свежего топлива проходит его тепловая подготовка, на что затрачивается часть тепла. Область наиболее высоких температур располагается в зоне горения кокса. Образующийся шлак стекает с раскаленных кусков топлива навстречу воздуху и постепенно охлаждается. Шлак, лежащий на решетке, защищает ее от перегрева.

Концентрация кислорода незначительно уменьшается в зоне выжиги шлака и резко до нуля — в окислительной зоне. Температура достигает максимального значения в конце окислительной зоны, а затем падает за счет протекания эндотермических реакций в восстановительной зоне (рис. 5.5) и затрат теплоты на испарение влаги и прогрева топлива в зоне его подсушки.

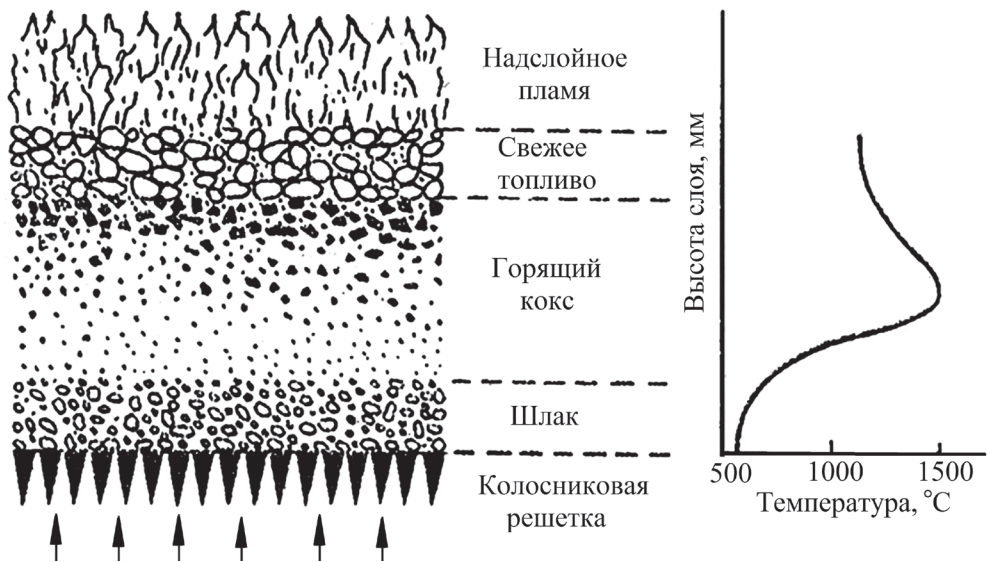


Рис. 5.6. Характерные зоны и профиль температур по высоте плотного слоя

При стационарных условиях, когда количество подаваемого топлива равно количеству выгорающего топлива, можно принять следующую схему выгорания. Кислород воздуха, проходя через слой, реагирует с кислородом по реакциям

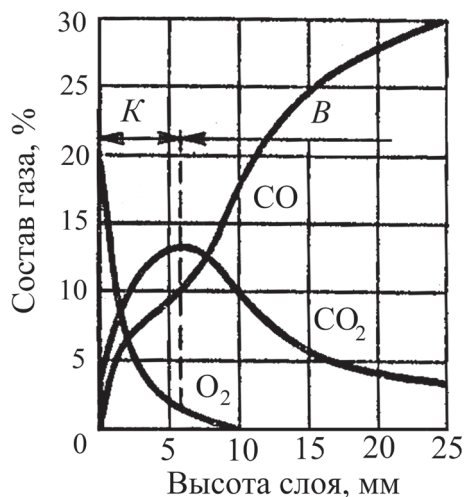


Рис. 5.7. Изменение концентраций по высоте слоя:
K — кислородная зона;
B — восстановительная зона

Поскольку в слое достигается высокая температура, в межчастичных объемах идет интенсивное догорание оксида углерода по реакции



Последние две реакции можно представить в виде суммы



т. е. сумма этих двух реакций будет наблюдаться как реакция (p. 5.1). Таким образом, когда в потоке газов имеется достаточное количество кислорода, можно рассматривать вместо трех реакций только реакцию (p. 5.1).

Поскольку температура газов высока, практически адиабатная, идет и реакция (p. 5.4):



т. е. идет восстановление диоксида углерода до CO. Поскольку эта реакция эндотермическая, температура газов по мере реагирования падает

и скорость реагирования уменьшается. Реальная картина газообразования имеет подобный характер (см. рис. 5.7), т. е. имеется кислородная зона, в которой концентрация кислорода резко падает практически до нуля и в которой выход CO крайне незначителен, а существенно образование CO₂, и имеется восстановительная зона, в которой происходит восстановление CO₂ до CO.

Таким образом, процесс газообразования в слое крупных частиц может быть описан при рассмотрении двух итоговых реакций



для которых можно записать уравнения изменения концентраций компонентов по высоте слоя исходя из следующих соображений. Изменение массового количества кислорода M по высоте слоя за элементарный промежуток времени обусловлено протеканием реакции (р. 5.1) с поверхностной скоростью горения j . При известной поверхности частиц F в объеме слоя V изменение массы кислорода может быть записано в виде

$$\frac{dM}{d\tau} = -jF. \quad (5.28)$$

Изменение массы кислорода связано с изменением его концентрации dc в объеме слоя V очевидным соотношением $dM = Vdc$. Изменение концентрации со временем связано с изменением по высоте соотношения $dx = w d\tau$, где w — скорость фильтрации газов через слой. Подставляя в выражение (5.28) данные соотношения, получим:

$$V \cdot w \cdot \frac{dc}{d\tau} = -j \cdot F = -\alpha_{эф} \cdot c \cdot F. \quad (5.29)$$

Введем понятие «удельная поверхность», которая представляет собой поверхность частиц в единице объема $S = F / V$; тогда получим в окончательном виде дифференциальное уравнение для изменения концентрации кислорода по высоте слоя

$$w \frac{dc}{dx} = -\alpha_{эф} S \cdot c. \quad (5.30)$$

Концентрация диоксида углерода c_1 увеличивается по высоте слоя за счет протекания реакции (р. 5.1) и уменьшается за счет протекания реакции (р. 5.4). Изменение концентрации диоксида углерода

c_1 по высоте слоя описывается аналогичным дифференциальным уравнением:

$$w \frac{dc_1}{dx} = -\alpha_1 S \cdot c_1 + \alpha_{\text{эф}} S \cdot c, \quad (5.31)$$

где $\alpha_{\text{эф}}$, α_1 — эффективные коэффициенты реакционного газообмена реакций окисления углерода и восстановления углекислого газа, м/с; c и c_1 — концентрации кислорода и углекислого газа, кг/м³.

Для частицы, имеющей форму шара, удельная поверхность реагирования определится как $S_{\text{ш}} = \frac{F}{V} = \frac{3 \cdot 4\pi r^2}{4\pi r^3} = \frac{3}{r} = \frac{6}{\delta}$. Для слоя топлива

необходимо учесть объем пустот в слое. Введя понятие порозности, равной отношению объема пустот к общему объему $\varepsilon = V_{\text{пустот}} / V$ и учитывая, что увеличение пустот приводит к снижению общей поверхности реагирования, получим $S = 6(1-\varepsilon)/\delta$.

Интегрируя систему уравнений при начальных условиях $x_0 = 0$, $c = c_0$, $c_1 = 0$, получим распределение концентраций O_2 и CO_2 по высоте слоя:

$$c_1 = c_0 \exp\left(-\frac{\alpha_{\text{эф}} S x}{w}\right), \quad (5.32)$$

$$c_1 = \frac{c_0}{1 - \frac{\alpha_1}{\alpha_{\text{эф}}}} \left[\exp\left(-\frac{\alpha_1 S x}{w}\right) - \exp\left(-\frac{\alpha_{\text{эф}} S x}{w}\right) \right]. \quad (5.33)$$

Оценим требуемую высоту слоя топлива для обеспечения сжигания с заданным коэффициентом избытка воздуха. Концентрация кислорода на выходе из слоя определится из уравнения (5.32). При горении высота слоя не должна заметно превышать высоту кислородной зоны. Выражая из уравнения (5.32) высоту слоя, получим

$$H = \frac{-\ln(c/c_0)w}{\alpha_{\text{эф}} S}. \quad (5.34)$$

Концентрация кислорода связана с коэффициентом избытка воздуха соотношением

$$\alpha = \frac{c_0}{c_0 - c} \Rightarrow \frac{1}{\alpha} = 1 - \frac{c}{c_0} \Rightarrow \frac{c}{c_0} = 1 - \frac{1}{\alpha}. \quad (5.35)$$

Поскольку температура в кислородной зоне высока и близка к адиабатной, константа скорости химического реагирования высока и горение, тем более крупнокускового топлива, идет в диффузионном режиме:

$$\alpha_{\text{эф}} = \alpha_D = \frac{\text{Sh} \cdot D}{\delta}.$$

Критерий Sh для горения в слое можно вычислить по эмпирической формуле

$$\text{Sh} = 0,1 \text{Re} = 0,1 \cdot \frac{w'}{v_r}. \quad (5.36)$$

Подставляя в формулу (5.34) выражение для удельной поверхности реагирования и числа Шервуда, получим выражение для определения необходимой высоты плотного слоя топлива:

$$H = \frac{-\ln\left(1 - \frac{1}{\alpha}\right) w v_r \delta^2}{0,1 w \delta \cdot 6(1 - \varepsilon) D} = \frac{-\ln\left(1 - \frac{1}{\alpha}\right)}{0,6(1 - \varepsilon)} \cdot \text{Sc} \cdot \delta, \quad (5.37)$$

где Sc — число Шмидта, представляющее собой отношение кинематической вязкости к коэффициенту молекулярной диффузии.

Требуемая высота плотного слоя пропорциональна диаметру топливных частиц, что хорошо согласуется с экспериментом. Увеличение скорости не изменяет избыток воздуха на выходе из слоя заданной высоты. Это объясняется следующим: увеличение скорости приводит к уменьшению времени пребывания газа в слое, но при этом одновременно интенсифицируется массоперенос. Таким образом, изменение скорости не приводит к ухудшению условий горения, что позволяет легко регулировать нагрузку топки.

Дифференцируя выражение (5.33) по высоте слоя, получим значение высоты слоя, где концентрация CO_2 достигает максимума.

$$\frac{dc_1}{dx} = \frac{c_0}{1 - \frac{\alpha_1}{\alpha_{\text{эф}}}} \left[-\frac{\alpha_{\text{эф}} S}{w} \exp\left(-\frac{\alpha_{\text{эф}} Sx}{w}\right) + \frac{\alpha_1 S}{w} \exp\left(-\frac{\alpha_1 Sx}{w}\right) \right] = 0.$$

Отсюда

$$\alpha_{\text{эф}} \exp\left(-\frac{\alpha_{\text{эф}} Sx}{w}\right) = \alpha_1 \exp\left(-\frac{\alpha_1 Sx}{w}\right)$$

или

$$\frac{\alpha_{\text{эф}}}{\alpha_1} = \exp \left[\frac{Sx}{w} \cdot (\alpha_{\text{эф}} - \alpha_1) \right]$$

и окончательно

$$x = \frac{w \cdot \ln \left(\frac{\alpha_{\text{эф}}}{\alpha_1} \right)}{S \cdot (\alpha_{\text{эф}} - \alpha_1)}. \quad (5.38)$$

5.4. Горение угольной пыли в факеле

Пылевидный способ сжигания твердых топлив в факеле имеет определенные преимущества перед другими способами сжигания: позволяет сжигать многозольные и высоковлажные топлива, увеличить плотность теплового потока, полностью механизировать и автоматизировать подачу и сжигание топлива, удаление шлаков и золы.

Особенности:

1. В факеле горят частицы, размеры которых отличаются на один-два порядка, т. е. сжигают полифракционную пыль. Измельчение обеспечивает хороший контакт горючего и окислителя и быстрое выгорание топлива.

2. Пылинки вследствие своего малого размера движутся практически вместе с потоком газов, скорости их обтекания невелики. И даже для крупных частиц (200–300 мкм) можно считать, что критерий Шервуда стремится к минимальному значению, равному двум.

3. Наличие летучей части принципиально отличает процесс выгорания натурального топлива от процесса выгорания чистого углерода. Летучие вещества существенно облегчают воспламенение. Летучие, выделяемые мелкими частицами (до 200 мкм), насыщают газовый объем, образуя горючую газовоздушную смесь, которая и начинает гореть. Для крупных частиц (более 500 мкм) воспламенение летучих начинается около поверхности частицы.

4. В начале процесса горения может наблюдаться одновременное выгорание летучих и кокса. Однако горение коксового остатка явля-

ется наиболее длительной стадией (до 90 % общего времени горения частицы).

5. Необходимо учитывать, что частицы горят не отдельно друг от друга, а во взаимодействии. Совместное горение частиц определяет изменение концентрации кислорода по длине факела. В начале факела, в зоне высоких концентраций кислорода, будет выгорать большое количество мелких пылинок, а горение средних и крупных пылинок будет происходить в зоне с низкой концентрацией кислорода. Поэтому для полного выжигания нужно или растягивать факел или уменьшать размер частиц.

Аналитический расчет выгорания твердого топлива в неизотермическом трехмерном полидисперсном факеле возможен только с использованием численных методов. Рассмотрим упрощенную модель выгорания монодисперсной пыли в *изотермических* условиях по длине факела (*одномерная задача*).

Для расчета выгорания частицы в одномерном факеле может быть использовано уравнение для скорости выгорания одиночной частицы [3,10]

$$\frac{dr}{d\tau} = -\frac{j_c}{\rho} = -\frac{vc}{\rho\left(\frac{1}{k} + \frac{1}{\alpha_D}\right)} \quad (5.39)$$

или уравнение, записанное через изменение диаметра частицы:

$$\frac{d\delta}{d\tau} = -\frac{2vc}{\rho\left(\frac{1}{k} + \frac{1}{\alpha_D}\right)}. \quad (5.40)$$

При выгорании угольной пыли концентрация по длине факела постоянно уменьшается. Она связана с коэффициентом избытка воздуха и текущей механической неполнотой сгорания очевидным соотношением:

$$\alpha = \frac{c_0(1-q_4)}{c_0 - c} \Rightarrow c = c_0 \frac{\alpha - 1 + q_4}{\alpha}. \quad (5.41)$$

В свою очередь, механическая неполнота сгорания пропорциональна отношению кубов диаметров текущего и начального диаметра частиц:

$$q_4 = \left(\frac{\delta}{\delta_0} \right)^3. \quad (5.42)$$

Заменяя изменение во времени на изменение по длине факела $d\tau = dl/w$ и подставляя в выражение (5.39) выражения (5.40) и (5.41), получим дифференциальное уравнение для изменения диаметра выгорающих частиц по длине факела:

$$w \frac{d\delta}{dl} = - \frac{2vc_0 \frac{\alpha - 1 + (\delta/\delta_0)^3}{\alpha}}{\rho \left(\frac{1}{k} + \frac{1}{\alpha_D} \right)}. \quad (5.43)$$

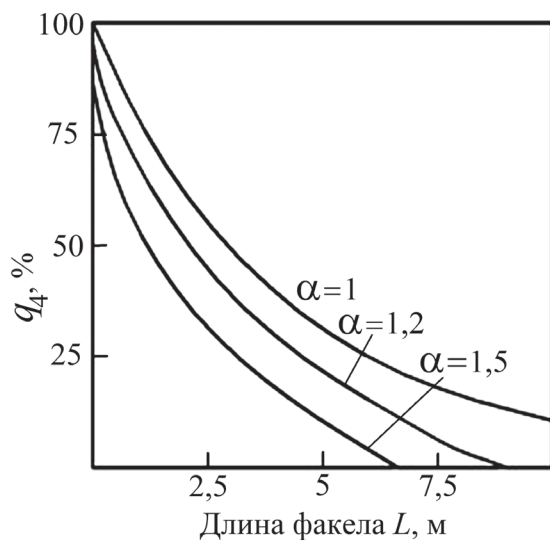


Рис. 5.8. Потери с механической неполнотой сгорания по длине факела при различных коэффициентах избытка воздуха

Интегрирование данного уравнения при начальных условиях $l = 0$, $c = c_0$, $\delta = \delta_0$ позволяет получить изменение потерь с механической неполнотой сгорания по длине факела (рис. 5.8). При коэффициенте избытка воздуха $\alpha = 1$ длина факела заметно уменьшается.

Получим выражение для диффузионной области выгорания при числе Шервуда, равном двум. Длина факела при полном выгорании топлива определится из интегрирования следующего выражения.

$$\int_0^{\delta_0} \frac{\delta d\delta}{\left[\alpha - 1 + (\delta/\delta_0)^3 \right]} = \frac{4v \cdot c_0 \cdot D}{w \cdot \rho \cdot \alpha} \int_0^L dl.$$

Преобразуем данный интеграл к табличному виду

$$\int_0^{\delta_0} \frac{\delta d\delta}{[\delta_0^3 \cdot (\alpha - 1) + \delta^3]} = \frac{4\nu \cdot c_0 \cdot D}{w \cdot \rho \cdot \alpha \cdot \delta_0^3} \int_0^L dl;$$

$$L = \frac{w \cdot \rho \cdot \alpha \cdot \delta_0^3}{4\nu \cdot c_0 \cdot D} \cdot \int_0^{\delta_0} \frac{\delta d\delta}{[\delta_0^3 \cdot (\alpha - 1) + \delta^3]}.$$

Обозначим $a^3 = \delta_0^3 \cdot (\alpha - 1)$ или $a = \delta_0 \cdot \sqrt[3]{(\alpha - 1)}$, тогда интеграл

$$\int_0^{\delta_0} \frac{\delta d\delta}{[a^3 + \delta^3]} = \frac{1}{6a} \ln \frac{a^2 - a \cdot \delta_0 + \delta_0^2}{(a + \delta_0)^2} + \frac{1}{a\sqrt{3}} \operatorname{arctg} \frac{2\delta_0 - a}{a\sqrt{3}} - \frac{1}{a\sqrt{3}} \operatorname{arctg} \left(-\frac{1}{\sqrt{3}} \right).$$

Или полная длина факела равна

$$L = \frac{w \cdot \rho \cdot \alpha \cdot \delta_0^2}{4\nu \cdot c_0 \cdot D \cdot (\alpha - 1)^{0,333}} \cdot \left[\frac{1}{6} \ln \frac{a^2 - a \cdot \delta_0 + \delta_0^2}{(a + \delta_0)^2} + \frac{1}{\sqrt{3}} \operatorname{arctg} \frac{2\delta_0 - a}{a\sqrt{3}} - \frac{1}{\sqrt{3}} \operatorname{arctg} \left(-\frac{1}{\sqrt{3}} \right) \right]$$

или

$$L = \frac{w \cdot \rho \cdot \alpha \cdot \delta_0^2}{4\nu \cdot c_0 \cdot D \cdot (\alpha - 1)^{0,333}} \times \left[\frac{1}{6} \ln \frac{(\alpha - 1)^{2/3} - (\alpha - 1)^{1/3} + 1}{[(\alpha - 1)^{1/3} + 1]^2} + \frac{1}{\sqrt{3}} \operatorname{arctg} \frac{2 - (\alpha - 1)^{1/3}}{(\alpha - 1)^{1/3} \sqrt{3}} - \frac{1}{\sqrt{3}} \operatorname{arctg} \left(-\frac{1}{\sqrt{3}} \right) \right].$$

Текущая длина факела связана с текущим диаметром частиц следующим соотношением:

$$l = \frac{w \cdot \rho \cdot \alpha \cdot \delta_0^3}{4\nu \cdot c_0 \cdot D} \cdot \left[\frac{1}{6a} \ln \frac{a^2 - a \cdot \delta_0 + \delta_0^2}{(a + \delta_0)^2} - \frac{1}{6a} \ln \frac{a^2 - a \cdot \delta + \delta^2}{(a + \delta)^2} + \right. \\ \left. + \frac{1}{a\sqrt{3}} \operatorname{arctg} \frac{2\delta_0 - a}{a\sqrt{3}} - \frac{1}{a\sqrt{3}} \operatorname{arctg} \left(\frac{2\delta - a}{a\sqrt{3}} \right) \right];$$

$$l = \frac{w \cdot \rho \cdot \alpha \cdot \delta_0^2}{4\nu \cdot c_0 \cdot D \cdot (\alpha - 1)^{1/3}} \cdot \left[\frac{1}{6} \ln \frac{(\alpha - 1)^{2/3} - (\alpha - 1)^{1/3} + 1}{[(\alpha - 1)^{1/3} + 1]^2} - \frac{1}{6} \ln \frac{a^2 - a \cdot \delta + \delta^2}{(a + \delta)^2} + \right. \\ \left. + \frac{1}{\sqrt{3}} \operatorname{arctg} \frac{2 - (\alpha - 1)^{1/3}}{(\alpha - 1)^{1/3} \sqrt{3}} - \frac{1}{\sqrt{3}} \operatorname{arctg} \left(\frac{2\delta - a}{a\sqrt{3}} \right) \right].$$

Используя данное соотношение, можно рассчитать изменение диаметра частиц и механического недожога по длине факела (см. рис. 5.10 и 5.11).

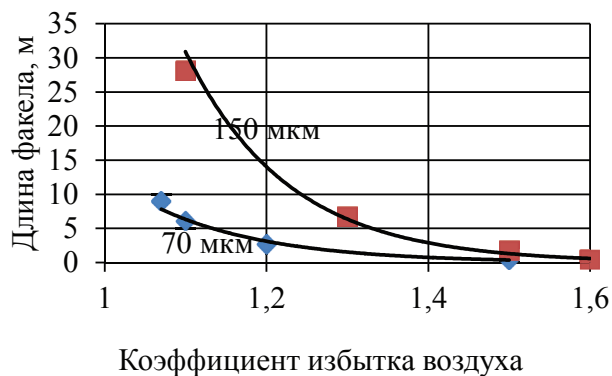


Рис. 5.9. Изменение длины факела с увеличением избытка воздуха в диффузионном режиме, цифры у кривых — начальный диаметр частиц

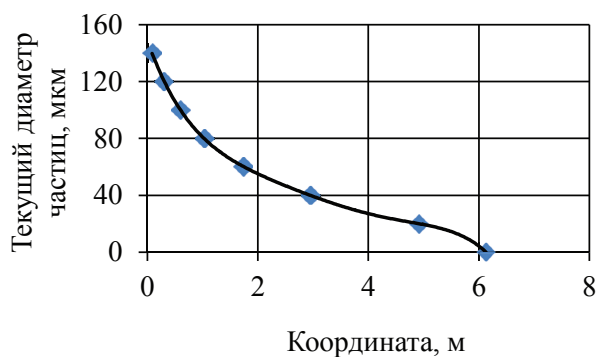


Рис. 5.10. Изменение диаметра частиц по длине факела

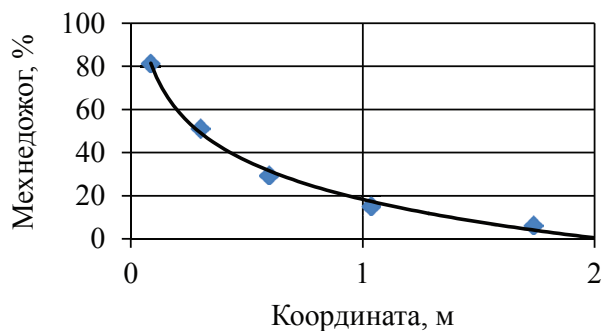
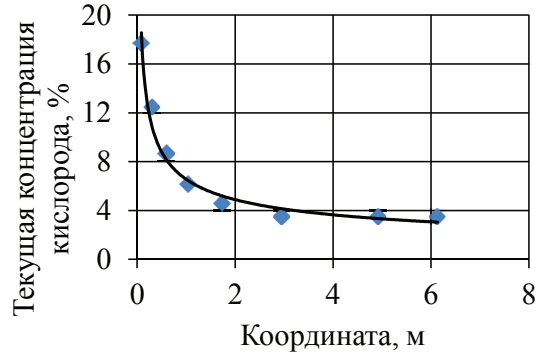


Рис. 5.11. Изменение мехнедожога по длине факела

Рис. 5.12. Изменение концентрации кислорода по длине факела



В кинетическом режиме горения длина факела может быть определена из интегрирования следующего выражения:

$$\int_0^{\delta_0} \frac{d\delta}{\left[\alpha - 1 + (\delta/\delta_0)^3\right]} = \frac{2v \cdot c_0 \cdot k}{w \cdot \rho \cdot \alpha} \int_0^L dl \quad \text{или} \quad L = \frac{w \cdot \rho \cdot \alpha \cdot \delta_0^3}{2v \cdot c_0 \cdot k} \cdot \int_0^{\delta_0} \frac{d\delta}{\left[\delta_0^3 \cdot (\alpha - 1) + \delta^3\right]}.$$

Как и прежде, обозначая $a^3 = \delta^3 \cdot (\alpha - 1)$ или $a = \delta_0 \cdot \sqrt[3]{(\alpha - 1)}$, получим интеграл

$$\int_0^{\delta_0} \frac{d\delta}{[a^3 + \delta^3]} = \frac{1}{6a^2} \ln \frac{(a + \delta_0)^2}{a^2 - a \cdot \delta_0 + \delta_0^2} + \frac{1}{a^2 \sqrt{3}} \operatorname{arctg} \frac{2\delta_0 - a}{a\sqrt{3}} - \frac{1}{a^2 \sqrt{3}} \operatorname{arctg} \left(-\frac{1}{\sqrt{3}} \right).$$

Или полная длина факела равна

$$L = \frac{w \cdot \rho \cdot \alpha \cdot \delta_0^3}{4v \cdot c_0 \cdot k} \cdot \left[\frac{1}{6a^2} \ln \frac{(a + \delta_0)^2}{a^2 - a \cdot \delta_0 + \delta_0^2} + \frac{1}{a^2 \sqrt{3}} \operatorname{arctg} \frac{2\delta_0 - a}{a\sqrt{3}} - \frac{1}{a^2 \sqrt{3}} \operatorname{arctg} \left(-\frac{1}{\sqrt{3}} \right) \right];$$

$$L = \frac{w \cdot \rho \cdot \alpha \cdot \delta}{4v \cdot c_0 \cdot k \cdot (\alpha - 1)^{2/3}} \cdot \left[\frac{1}{6} \ln \frac{[(\alpha - 1)^{1/3} + 1]^2}{(\alpha - 1)^{2/3} - (\alpha - 1)^{1/3} + 1} + \frac{1}{\sqrt{3}} \operatorname{arctg} \frac{2 - (\alpha - 1)^{1/3}}{(\alpha - 1)^{1/3} \sqrt{3}} - \frac{1}{\sqrt{3}} \operatorname{arctg} \left(-\frac{1}{\sqrt{3}} \right) \right].$$

Текущая длина факела связана с текущим диаметром частиц в кинетическом режиме следующим соотношением:

$$L = \frac{w \cdot \rho \cdot \alpha \cdot \delta}{4v \cdot c_0 \cdot k \cdot (\alpha - 1)^{2/3}} \cdot \left[\frac{1}{6} \ln \frac{[(\alpha - 1)^{1/3} + 1]^2}{(\alpha - 1)^{2/3} - (\alpha - 1)^{1/3} + 1} - \frac{1}{6} \ln \frac{(a + \delta)^2}{a^2 - a \cdot \delta + \delta_0^2 (a + \delta)^2} + \frac{1}{\sqrt{3}} \operatorname{arctg} \frac{2 - (\alpha - 1)^{1/3}}{(\alpha - 1)^{1/3} \sqrt{3}} - \frac{1}{\sqrt{3}} \operatorname{arctg} \left(\frac{2\delta_0 - a}{\sqrt{3}} \right) \right].$$

5.5. Прогрев частиц топлива и динамика термического разложения

5.5.1. Прогрев частицы

Процесс горения частицы натурального топлива включает в себя: прогрев частицы до воспламенения летучих, стадию выхода и горения летучих и стадию горения коксового остатка.

Прогрев частиц угольной пыли в топках котлов при сжигании угольной пыли, когда безусловно выполняется условие $Bi < 0,1$, может быть рассчитан из следующих соображений. Изменение внутренней энергии частицы топлива при ее нагреве равно потоку теплоты [12]

$$dQ = -c\rho V \frac{d\vartheta}{d\tau} d\tau. \quad (5.44)$$

Здесь c — удельная теплоемкость, Дж/(кг·К); V — объем частицы, м³; ρ — плотность, кг/м³; ϑ — избыточная температура, °С; τ — время, с.

За тот же промежуток времени вся теплота должна быть подведена к поверхности F за счет теплоотдачи

$$dQ = \alpha \vartheta F d\tau, \quad (5.45)$$

где α — среднее значение коэффициента теплоотдачи, Вт/(м²·К). Приравнявая выражения (5.33) и (5.34), находим

$$\frac{d\vartheta}{d\tau} = -\frac{\alpha F}{c\rho V} \vartheta. \quad (5.46)$$

Для шарообразной частицы удельная поверхность равна $F/V = 6/\delta$. Интегрируя выражение (5.46) в пределах от 0 до τ и от ϑ_0 до текущего значения ϑ , получим выражения для расчета избыточной температуры при прогреве топливной частицы.

$$\vartheta = \vartheta_0 \cdot \exp\left(-\frac{6\alpha}{c\rho\delta} \cdot \tau\right). \quad (5.47)$$

В случае только конвективного теплообмена выражение может быть представлено в виде

$$\vartheta = \vartheta_0 \cdot \exp\left(-\frac{6 \cdot Nu \cdot \lambda}{c\rho\delta^2} \cdot \tau\right), \quad (5.48)$$

где число Нуссельта для пылевидных частиц может быть принято равным $Nu = 2$.

5.5.2. Выход летучих веществ

При прогреве частицы до температуры около 140 °С и выше начинается выход летучих веществ, в состав которых, в частности, входят и горючие вещества: CO, H₂, CH₄, C₂H₂, которые и определяют условия воспламенения топлива.

Количество выделившихся продуктов зависит от их содержания в исходном топливе, от достигнутой температуры нагрева и от скорости разрушения органических веществ. Для изотермических условий суммарное количество выделившихся летучих веществ V к моменту времени τ можно рассчитать по выражению [6, 8].

$$V = \sum_i C_{0i} [1 - \exp(1 - k_i \tau)], \quad (5.49)$$

где V_0 — суммарное количество летучих веществ в исходном топливе; i — число групп реакций, учитываемых при описании процесса термического разложения, C_{0i} — доля летучих от общего их количества, диссоциирующих по i -й схеме; k_i — константа скорости, соответствующая реакции разложения, подчиняющаяся зависимости Аррениуса.

Для описания процесса термического разложения чаще применяют одно— или двухкомпонентные схемы [8], i — принимают равным 1 или 2. Более точной считается двухкомпонентная схема. Кинетические характеристики k_0 и E приведены в табл. 5.1 и 5.2.

Таблица 5.1

Кинетические характеристики для расчета выхода летучих веществ по однокомпонентной схеме

Топливо	$V_0, \%$	$E, \text{Дж/моль}$	$k_0, 1/\text{с}$
Древесина	83,6	32300	133,5
Торф	72,5	29300	80
Бурый уголь	31	29300	14,2
Сланец	91,5	31000	24,1

Таблица 5.2

Кинетические характеристики для расчета выхода летучих веществ по двухкомпонентной схеме

Топливо	$V_0, \%$	$E_1, \text{Дж/моль}$	$k_1, 1/\text{с}$	C_{01}	$E_2, \text{Дж/моль}$	$k_2, 1/\text{с}$	C_{02}
Древесина	83	21600	0,105	0,2	101500	$0,105 \cdot 10^6$	0,8
Торф	72,5	21300	0,115	0,2	24700	0,0175	0,8
Бурый уголь	31	12400	0,018	0,15	128000	$1 \cdot 10^6$	0,85

Для инженерных расчетов можно рекомендовать однокомпонентную схему. Относительный выход летучих при постоянной температуре можно рассчитать по следующей формуле, полученной из выражения (5.49).

$$\zeta = \frac{V_0 - V}{V_0} = 1 - \frac{V}{V_0} = 1 - \exp \left[-\tau \cdot k_0 \cdot \exp \left(-\frac{E}{RT} \right) \right]. \quad (5.50)$$

При переменной температуре

$$\zeta = 1 - \exp \left[-\int_0^{\tau} k_0 \exp \left(-\frac{E}{RT} \right) d\tau \right]. \quad (5.51)$$

Прогрев частицы при постоянной температуре газов можно считать по формулам (5.47) или (5.49). Разбив температурную кривую прогрева частицы на n промежутков, примем, что температура на каждом промежутке постоянна и равна полусумме температур в начале и в конце интервала. Выход летучих веществ за один интервал может быть определен по формуле (5.39). Обозначив в ней величину

$$\exp \left[-(\tau_n - \tau_{n-1}) k_0 \cdot \exp \left(-\frac{E}{RT} \right) \right] = A_n, \quad (5.52)$$

выход летучих за промежуток $\Delta\tau = \tau_n - \tau_{n-1}$ будем искать по формуле

$$\Delta\zeta = (1 - A_n) \cdot A_{n-1} \cdot A_{n-2} \dots A_2 \cdot A_1. \quad (5.53)$$

Суммарный выход летучих за время τ_n будет

$$\zeta_{\tau_n} = \Delta\zeta_1 + \Delta\zeta_2 + \Delta\zeta_3 + \dots + \Delta\zeta_n. \quad (5.54)$$

5.6. Свойства угольной пыли

5.6.1. Тонкость помола и зерновая характеристика угольной пыли

Качество пыли характеризуется тонкостью размолла и соотношением фракций. Гранулометрический состав топлива определяют методом ситового анализа. Для этого навеску топлива массой 50–100 г рассеивают на стандартном наборе сит и определяют массу топлива, оставшегося на каждом сите; g_i — остаток топлива в диапазоне размеров от δ_i до δ_{i+1} . Полный остаток R_i на сите (масса, выраженная в про-

центах) является суммой остатка на данном сите и остатков на выше-лежащих ситах.

С помощью сит возможно рассеивать только пыль с размером зерен более 40 мкм. Анализ фракционного состава более мелкой пыли проводят методом воздушной классификации.

Для наглядности и удобства использования результаты отсева изображают графически в виде зерновой характеристики, где по оси абсцисс отложен размер сита, а по оси ординат полный остаток на сите данного размера. Анализ многочисленных зерновых характеристик размола различных видов топлив показал, что все кривые описываются уравнением Розина—Раммлера (см. рис. 5.13).

$$R_x = 1 - \exp(-b\delta^n), \quad (5.55)$$

где δ — текущий размер угольной пыли; b и n — постоянные для данного топлива и данного метода размола величины, b — характеризует тонкость измельчения; чем больше b , тем тоньше пыль. Числовые значения для $b = 4 \cdot 10^{-3}$ — для грубой пыли, $b = 40 \cdot 10^{-3}$ — для тонкой, n — коэффициент полидисперсности пыли — характеризует структуру пыли с точки зрения равномерности помола. Чем выше n , тем меньше отличаются своими размерами частицы. Для промышленных условий коэффициент n имеет значение 0,75–1,5.

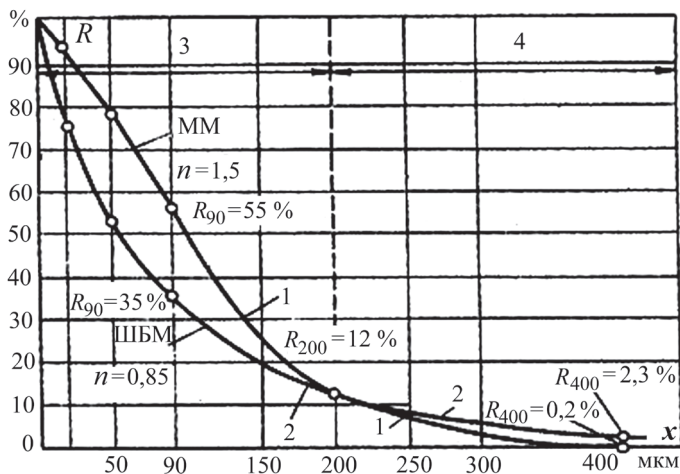


Рис. 5.13. Полные зерновые характеристики пыли бурого угля, полученной на двух типах мельниц:

- 1 — размол в молотковой мельнице; 2 — размол в шаровой барабанной мельнице;
3 — область тонких фракций пыли; 4 — область грубых фракций пыли [13]

Уравнение Розина–Раммлера может быть представлено в следующем виде:

$$R_{\delta} = 100 \cdot \exp \left(- \left(\frac{\delta}{\delta_0} \right)^n \right), \quad (5.56)$$

где δ_0 — характерный размер частиц в навеске, равный $\delta_0 = 1 / \sqrt[n]{\delta}$.

При $\delta = 0$ остаток на сите $R_{\delta} = 100 \%$, при $\delta \rightarrow \infty$ $R_{\delta} = 0$, т. е. больших частиц мало. По физическому смыслу δ_0 — это размер, при котором средняя удельная поверхность частиц размером δ_0 равна средней удельной поверхности рассматриваемых полидисперсных частиц.

При наличии экспериментальных данных по остаткам на сите коэффициенты в уравнении Розина–Раммлера находят, дважды логарифмируя выражение (5.34):

$$\ln[-\ln(R_{\delta}/100)] = \ln(\delta/\delta_0)^n = n \ln \delta - n \ln \delta_0 \quad (5.57)$$

и обрабатывая данные в координатах $\ln \delta = \ln(-\ln R_{\delta})$, в которых уравнение (5.35) представляет собой уравнение прямой с искомыми величинами n и δ_0 .

5.7. Примеры решения задач

Задача 5.1

Определить область горения частиц антрацита в топке при температуре $T = 1400$ К, если известно, что размеры частиц $\delta = 5 \cdot 10^{-5}$, 10^{-4} , 10^{-3} м. Определить концентрацию кислорода на поверхности частицы, если концентрация кислорода в потоке равна $O_2 = 5 \%$.

Энергия активации антрацита $140 \cdot 10^3$ кДж/моль. По формуле

$$\lg k_{01} = 0,2 \cdot 10^{-4} \cdot E_1 + 2 = 0,2 \cdot 10^{-4} \cdot 1,4 \cdot 10^5 + 2 = 4,8,$$

отсюда

$$k_{01} = 10^{4,8} = 6,31 \cdot 10^4.$$

$$k = k_0 \cdot \exp \left(- \frac{E}{RT} \right) = 6,31 \cdot 10^4 \cdot \exp \left(- \frac{140000}{8,314 \cdot 1400} \right) = 0,38 \text{ м/с.}$$

Коэффициент диффузии кислорода в азоте

$$D = 0,16 \cdot 10^{-4} \cdot \left(\frac{T}{273} \right)^{1,9} = 0,16 \cdot 10^{-4} \cdot \left(\frac{1400}{273} \right)^{1,9} = 3,57 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}.$$

Коэффициент молекулярного массообмена

$$\alpha_D = \frac{\text{Sh} \cdot D}{\delta} = \frac{2 \cdot 3,57 \cdot 10^{-4}}{5 \cdot 10^{-5}} = 1,43 \text{ м/с (0,14 и 0,01)}.$$

Эффективный коэффициент газообмена

$$\alpha_{\text{эф}} = \frac{1}{\frac{1}{k} + \frac{1}{\alpha_D}} = \frac{1}{\frac{1}{0,38} + \frac{1}{1,43}} = 0,3 \text{ м/с (0,1 и 0,01)}.$$

Концентрация кислорода на поверхности

$$O_{2,\text{пов}} = O_2 \cdot \frac{\alpha_d}{k + \alpha_d} = 5 \cdot \frac{1,43}{1,43 + 0,38} = 3,95\% \text{ (4,67 и 4,97) в кг на м}^3.$$

$$O_2 = \frac{O_{2,\text{пов}}}{100} \cdot 1,429 \cdot \frac{273}{T} = \frac{3,95}{100} \cdot 1,429 \cdot \frac{273}{T} = 0,011 \text{ кг/м}^3 \text{ (0,013 и 0,0138)}.$$

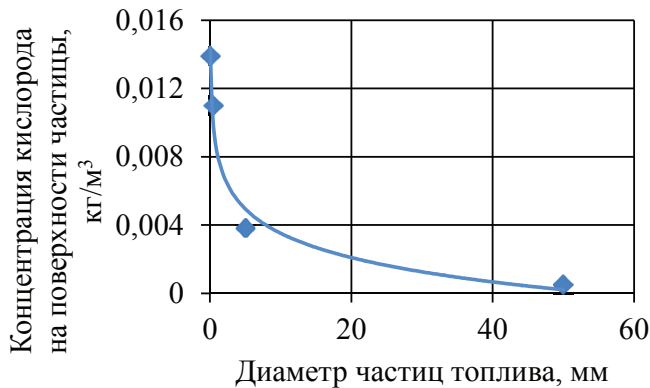


Рис. 5.14. Изменение концентрации кислорода на поверхности частицы в зависимости от ее размера

Задача 5.2

Для условий предыдущей задачи рассчитать полное время выгорания частиц данного размера, если плотность частицы равна 1000 кг/м^3 .

Концентрация кислорода в потоке

$$c_{O_2} = \frac{5}{100} \cdot 1,429 \cdot \frac{273}{1400} = 0,0139 \text{ кг/м}^3.$$

При стехиометрическом коэффициенте, равном $\nu = 0,375$,

$$\begin{aligned} \tau = & \frac{\rho \cdot \delta_0}{2 \cdot \nu \cdot k \cdot c_{O_2}} + \frac{\rho \cdot \delta_0^2}{2 \cdot \nu \cdot D \cdot c_{O_2}} = \frac{1000 \cdot 5 \cdot 10^{-5}}{2 \cdot 0,375 \cdot 0,38 \cdot 0,0139} + \\ & + \frac{1000 \cdot (5 \cdot 10^{-5})^2}{2 \cdot 0,375 \cdot 3,57 \cdot 10^{-4} \cdot 0,0139} = 25,55 \text{ с.} \end{aligned}$$

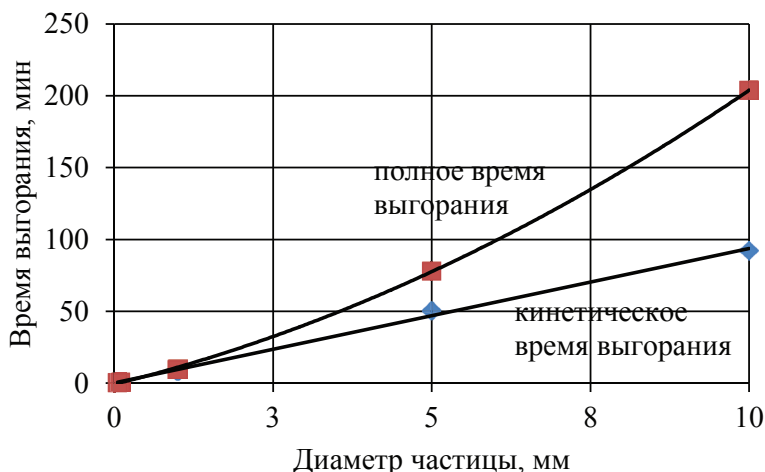


Рис. 5.15. Изменение времени выгорания в зависимости от начального размера частицы

Задача 5.3

Для коксового остатка Бородинского угля для частицы начальным диаметром 5 мм рассчитать изменение температуры перегрева коксовой частицы в зависимости от ее диаметра. При расчетах принять энергию активации, равной $E = 106,8$ кДж/моль, предэкспоненциальный множитель $k_0 = 16450$ м/с; концентрацию кислорода в потоке 5%, теплоту сгорания кокса 28 МДж/кг. Приведенную степень черноты принять равной 0,6. Температура потока равна 1500 К. При решении задачи предварительно задаются температурой частицы, например 1614 К.

Константу скорости реакции рассчитывают при температуре частицы

$$k = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) = 16450 \cdot \exp\left(-\frac{106800}{8,314 \cdot 1614}\right) = 5,75 \text{ м/с.}$$

Средняя температура в пограничном слое равна

$$T_{\text{cp}} = (T_r + T_{\text{ч}})/2 = (1500 + 1614)/2 = 1557 \text{ К.}$$

Коэффициент молекулярной диффузии в пограничном слое рассчитывают по средней температуре

$$D = 0,16 \cdot 10^{-4} \cdot \left(\frac{T}{273}\right)^{1,9} = 0,16 \cdot 10^{-4} \cdot \left(\frac{1557}{273}\right)^{1,9} = 4,37 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с.}$$

Коэффициент массоотдачи

$$\alpha_D = \frac{\text{Sh} \cdot D}{d} = \frac{2 \cdot 4,37 \cdot 10^{-4}}{0,005} = 0,17 \text{ м/с.}$$

Коэффициент эффективного газообмена

$$\alpha_{\text{эф}} = \frac{1}{\frac{1}{k} + \frac{1}{\alpha_D}} = \frac{1}{\frac{1}{5,75} + \frac{1}{0,17}} = 0,17 \text{ м/с.}$$

Концентрация кислорода при средней температуре

$$C_{\text{O}_2} = 1,429 \cdot \frac{5}{100} \cdot \frac{273}{1557} = 1,25 \cdot 10^{-2} \text{ кг/м}^3.$$

Удельный поток углерода

$$j = v \cdot \alpha_{\text{э}} \cdot C_{\text{O}_2} = 0,375 \cdot 0,17 \cdot 1,25 \cdot 10^{-2} = 7,97 \cdot 10^{-4} \text{ кг/(м}^2 \cdot \text{с).}$$

Коэффициент теплопроводности воздуха $\lambda = 0,095 \text{ Вт/(м} \cdot \text{К).}$

Конвективный коэффициент теплопередачи

$$\alpha_k = \frac{2 \cdot \lambda}{d} = \frac{2 \cdot 0,095}{0,005} = 38 \text{ Вт/(м}^2 \cdot \text{К).}$$

Постоянная Стефана–Больцмана $5,67 \cdot 10^{-8} \text{ Вт/(м}^2 \cdot \text{К}^4).$

Коэффициент теплоотдачи излучением

$$\alpha_{\text{л}} = \sigma_0 \cdot \varepsilon \cdot T_{\text{ч}}^3 = 5,85 \cdot 10^{-8} \cdot 0,6 \cdot 1616^3 = 157,42 \text{ Вт/(м}^2 \cdot \text{К).}$$

Суммарный коэффициент теплоотдачи $\alpha = \alpha_k + \alpha_l = 38 + 157 = 195 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$.

Температура частицы $T_q = T_r + \frac{j_c \cdot Q_k}{\alpha} = 1500 + \frac{28 \cdot 10^6 \cdot 7,97 \cdot 10^{-4}}{195} = 1614 \text{ К}$.

Температура перегрева частицы $\Delta T = T_q - T_r = 1614 - 1500 = 114 \text{ }^\circ\text{С}$.

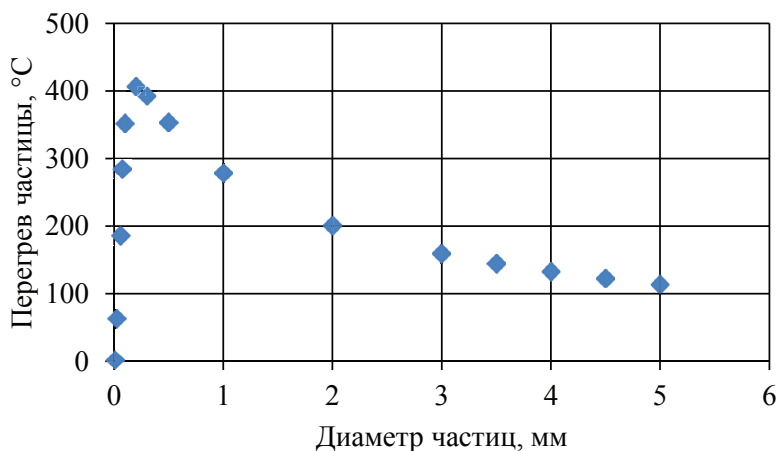


Рис. 5.16. Изменение температуры частицы при ее выгорании

Задача 5.4

Остаток на сите 200 мкм составляет 17 %, остаток на сите 90 мкм составляет 4 %. Определить постоянные уравнения Розина—Раммлера и рассчитать средний массовый размер (рис. 5.17).

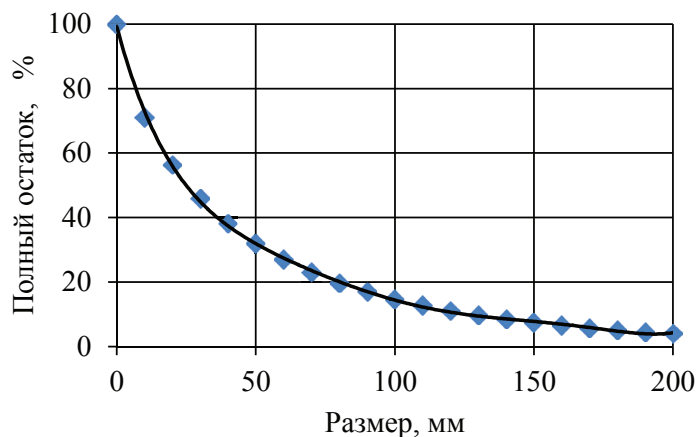


Рис. 5.17. Полный остаток на сите

$$R_{90} = 100 \cdot \exp\left(-\left(\frac{90}{\delta_0}\right)^n\right);$$

$$\ln\left(-\ln\left(\frac{R_{90}}{100}\right)\right) = n \cdot (\ln 90 - \ln \delta_0); \quad \ln\left(-\ln\left(\frac{R_{200}}{100}\right)\right) = n \cdot (\ln 200 - \ln \delta_0);$$

$$\ln\left(-\ln\left(\frac{R_{200}}{100}\right)\right) - \ln\left(-\ln\left(\frac{R_{90}}{100}\right)\right) = n \cdot (\ln 200 - \ln 90);$$

$$n = \frac{\ln\left(-\ln\left(\frac{R_{200}}{100}\right)\right) - \ln\left(-\ln\left(\frac{R_{90}}{100}\right)\right)}{\ln 200 - \ln 90} = \frac{\ln\left(-\ln\left(\frac{4}{100}\right)\right) - \ln\left(-\ln\left(\frac{17}{100}\right)\right)}{\ln 200 - \ln 90} = 0,75;$$

$$\ln \delta_0 = \ln 90 - \frac{\ln \delta \ln\left(-\ln\left(\frac{R_{90}}{100}\right)\right)}{n} = \ln 90 - \frac{\ln \delta \ln\left(-\ln\left(\frac{17}{100}\right)\right)}{0,75} = 3,73;$$

$$\delta_0 = \exp(\ln \delta_0) = \exp(3,73) = 41,87;$$

$$\delta_{50} = \exp\left[\ln \delta_0 + \frac{\ln(-\ln 0,5)}{n}\right].$$

Задачи для самостоятельного решения

Задачи к главе 1

Задача 1.4

Рассчитать расход воздуха, подаваемого в топку котла для сжигания угля в плотном слое, если известно, что тепловое напряжение зеркала горения топки площадью $F = 15 \text{ м}^2$ составляет $q_F = 2,5 \text{ МВт}$. Коэффициент избытка воздуха $\alpha = 1,5$.

Задача 1.5

Рассчитать разницу в коэффициентах избытка воздуха по кислородной и по азотной формуле при сжигании природного газа с различными избытками.

Задача 1.6

Концентрация кислорода в исходной смеси метан — воздух составляет $\text{O}_2 = 18,5 \%$. Определить коэффициент избытка воздуха.

Задачи к главе 2

Задача 2.5

Рассчитать, пользуясь данными табл. 2.4, константу равновесия K_p для реакции $\text{C} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2$.

Таблица 2.4

T, К	Значение K_p для реакции	
	$\text{CO} + 0,5\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2$	$\text{C} + 0,5\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}$
300	$5,50 \cdot 10^{44}$	10^{24}
1000	$1,58 \cdot 10^{10}$	$3,16 \cdot 10^{10}$
2000	$7,30 \cdot 10^2$	$3,16 \cdot 10^7$
3000	2,92	$2,76 \cdot 10^6$

Задача 2.6

Как и в предыдущем примере, рассчитать константу равновесия K_p для восстановительной реакции $\text{C} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}$.

Задача 2.7

При температуре 80 °С и давлении 1 бар в сосуде протекает реакция $2\text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO} + \text{O}_2$. Мольные доли компонентов равны: $r_{\text{CO}_2} = 10\%$, $r_{\text{CO}} = 60\%$, $r_{\text{O}_2} = 30\%$. Определить константу равновесия.

Задача 2.8

Рассчитать равновесную степень диссоциации водяного пара по реакции $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$ при трех давлениях: 0,01 атм ($1,01 \cdot 10^3$ Па), 1 атм ($1,01 \cdot 10^5$ Па) и 100 атм. ($1,01 \cdot 10^7$ Па). Газы считать идеальными.

Задача 2.9

Для условий задачи 2.8 рассчитать равновесную степень диссоциации, если в газе находится инертная примесь, именно азот.

Задача 2.10

Во сколько раз скорость горения СО в воздухе меньше скорости горения СО в кислороде при стехиометрическом соотношении и одинаковой температуре?

Задача 2.11

Пусть константа скорости мономолекулярной реакции определяется выражением $k = 28 \cdot \exp\left(-\frac{50000}{RT}\right)$. За какое время при температуре 900 °С концентрация конечного вещества станет равной 0,25; 0,5; 0,75?

Задача 2.12

Рассчитать равновесную концентрацию оксидов азота в диапазоне температур 1100–2400 °С, если концентрация азота в продуктах сгорания составляет 79%, а концентрация кислорода 5%. Результат получить в % и мг/м³.

Задача 2.13 [6]

Рассчитать концентрацию оксидов азота на выходе из топки котла БКЗ-75/39 при сжигании природного газа северных месторождений с коэффициентом избытка воздуха в топке равном $\alpha = 1,1$. Теплота сгорания топлива $Q_n^p = 35800$ кДж/м³, теоретически необходимый объем воздуха $V^0 = 9,49$ м³/м³, теоретический объем продуктов сгорания $V_r^0 = 10,67$ м³/м³; объем водяных паров $V_{H_2O} = 2,16$ м³/м³. Объем топки 454 м³, расход пара 75 т/ч, давление пара 40 атм, температура перегретого пара 440 °С, процент продувки — 7%, давление в барабане 44 атм. КПД котла 92%.

Задача 2.14 [6]

Определить количество NO₂, образующейся при сжигании Богословского угля, если известно, что максимальная температура процесса в топке 1653 К, коэффициент избытка воздуха на выходе из топки 1,07. Расход топлива 10,85 кг/с, содержание азота в топливе $N^p = 0,5\%$. Теоретически необходимое количество воздуха $V^0 = 2,86$ м³/кг. Объемы составляющих продуктов сгорания: $V_{RO_2} = 0,56$ м³/кг, $V_{N_2} = 2,27$ м³/кг, $V_{H_2O} = 0,6$ м³/кг. Объем топки 918 м³.

Задачи к главе 3

Задача 3.4

Экспериментами на цилиндрической горелке радиусом $r = 10$ мм при сжигании $V = 0,001$ м³/с водородно-воздушной смеси с различным коэффициентом избытка воздуха α получены пламена с различной высотой конуса h :

Номер опыта		1	2	3	4
Коэффициент избытка воздуха	α	0,8	1,0	1,1	1,2
Высота конуса	h , мм	10,4	14,6	17,8	19,7

Коэффициенты температуропроводности водорода и воздуха соответственно равны $a_{H_2} = 1,545 \cdot 10^{-4}$; $a_{вх} = 2,18 \cdot 10^{-5}$ м²/с. Определить суммарные кинетические константы горения.

Задача 3.5

Определить основные характеристики воспламенения в проточной камере цилиндрической формы диаметром $D = 0,01$ м при наличии теплоотвода в окружающую среду только через стенки камеры, если коэффициент теплоотдачи от газов к стенке $\alpha = 30$ Вт/(м²·К). Газовая смесь имеет следующие характеристики: энергия активации $E = 125,6$ МДж/кмоль, $k_0 = 5 \cdot 10^7$ с⁻¹, плотность смеси $\rho_0 = 0,75$ кг/м³, удельная теплоемкость смеси $c_p = 1,9$ кДж/(кг·К). Температура стенок и смеси $T_0 = 750$ К, адиабатная температура горения $T_a = 2500$ К.

Задача 3.6

Определить кинетические константы горения метановоздушной смеси, для которой в эксперименте на цилиндрической горелке диаметром $d = 0,01$ м при постоянном расходе смеси в горелке, равном $G = 4 \cdot 10^{-5}$ м³/с, получена следующая высота пламени: 25 мм (6,5 % CH₄), 16 мм (7 % CH₄), 13 мм (8 % CH₄). Начальная температура смеси 20 °С.

Задачи к главе 5

Задача 5.5

Рассчитать время выгорания одиночной частицы диаметром 1 мм в зависимости от температуры в диапазоне от 1400 до 3000 К. Плотность частицы 1000 кг/м^3 , Концентрация кислорода 5 %.

Задача 5.6

Найти температуру, при которой частицы антрацита диаметром 100 мкм и 50 мкм будут выгорать в кинетической области.

Задача 5.7

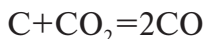
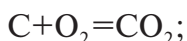
Определить концентрацию кислорода на поверхности горящей частицы тощего угля при следующих условиях: диаметры частицы 0,5 мм, 100 мкм и 50 мкм, температура 1500 К, парциальное давление кислорода 10 кПа. Концентрация кислорода в потоке выражена в $\text{O}_2 = 4\%$.

Задача 5.8

Сравнить скорости выгорания (коэффициенты реакционного массообмена) частиц антрацита и бурого угля при условиях предыдущей задачи.

Задача 5.9

Рассчитать изменения констант скоростей реакций



в диапазоне температур 800–1800 К для коксовой частицы с энергией активации $E_1 = 120 \text{ МДж/кмоль}$.

Задача 5.10

Рассчитать распределение концентраций O_2 , CO_2 , и CO в плотном слое высотой 240 мм при горении антрацита со средним размером частиц 30 мм при средней температуре в слое 2000 К. Скорость газов в слое 2,5 м/с. Энергию активации реакции $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$ принять равной $E_1 = 140,2 \text{ кДж/моль}$.

Задача 5.11

Рассчитать высоту плотного слоя при сжигании частиц антрацита средним диаметром $\delta = 25$ мм; избыток воздуха $\alpha = 1,4$; критерий Шмидта $Sc = 0,74$, порозность слоя $\varepsilon = 0,5$.

Задача 5.12

Рассчитать высоту слоя антрацита, при которой концентрация CO_2 на выходе из слоя будет максимальной. Средняя температура в слое 2000 К. Средний диаметр частиц топлива 25 мм, скорость дутья 2,5 м/с, порозность 0,5. Энергию активации реакции $C + O_2 = CO_2$ принять равной $E_1 = 140,2$ кДж/моль.

Задача 5.13

Определить время прогрева сухой частицы каменного угля диаметром $\delta = 10^{-4}$ м в потоке дымовых газов с температурой $T_r = 1600$ К, если начальная температура частицы равна $T_{ч0} = 400$ К. Плотность частицы $\rho_ч = 1500$ кг/м³.

Коэффициент теплопроводности газов при температуре 1600 К составляет 0,137 Вт/(м·К), теплоемкость каменного угля примем равной 1,2 кДж/(кг·К).

Задача 5.14

Рассчитать изменение температур сухих частиц бурого угля, попавших в поток дымовых газов с температурой $T_r = 1600$ К. Размеры частицы $\delta = 50$ мкм, 100 мкм, 0,5 мм и 1 мм. Начальная температура $T_{ч0} = 400$ К, плотность частицы $\rho_ч = 1200$ кг/м³. Коэффициент теплопроводности газов при температуре 1600 К составляет 0,137 Вт/(м·К), теплоемкость угля примем равной 1,2 кДж/(кг·К).

Задача 5.15

Рассчитать динамику выхода летучих веществ для частицы бурого угля диаметром 200 мкм. Температура дымовых газов $T_r = 1600$ К. Начальная температура $T_{ч0} = 295$ К, плотность частицы $\rho_ч = 1200$ кг/м³.

Список литературы

1. Тепловой расчет котельных агрегатов (нормативный метод). 3-е изд., перераб. и дополн / под ред. Н. В. Кузнецова [и др.]. Санкт-Петербург : НПО ЦКТИ, 1998. 256 с.
2. Термодинамические свойства индивидуальных веществ / под ред. В. П. Глушко. Москва : Изд-во АН СССР, 1962. Т. 2. 916 с.
3. Хитрин Л. Н. Физика горения и взрыва / Л. Н. Хитрин. Москва : Изд-во Московского университета, 1957. 442 с.
4. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике / Д. А. Франк-Каменецкий. Москва : Наука, 1987. 502 с.
5. Зельдович Я. Б. Окисление азота при горении / Я. Б. Зельдович, Д. А. Франк-Каменецкий, П. В. Садовников. Москва; Ленинград : Изд-во АН СССР, 1947. 150 с.
6. Померанцев В. В. Сборник задач по теории горения : учебное пособие для вузов / В. В. Померанцев. Ленинград : Энергоатомиздат. Ленингр. отд-ние, 1983. 152 с.
7. Зельдович Я. Б. Тепловой взрыв и распространение пламени в газах / Я. Б. Зельдович, В. В. Воеводский. Москва : Изд-во АН СССР, 1947. 294 с.
8. Основы практической теории горения : учеб. пособие для вузов / В. В. Померанцев [и др.] ; под ред. В. В. Померанцева. Ленинград : Энергоатомиздат, Ленингр. отд-ние, 1986. 312 с.
9. Баскаков А. П. Нагрев и охлаждение металлов в кипящем слое / А. П. Баскаков. Москва : Металлургия, 1974. 272 с.

10. Бабий В. И. Горение угольной пыли и расчет пылеугольного факела / В. И. Бабий, Ю. Ф. Куваев. Москва : Энергоатомиздат, 1986. 208 с.
11. Виленский Т. В. Динамика горения пылевидного топлива / Т. В. Виленский, Д. М. Хзмяян. Москва : Энергия, 1977. 248 с.
12. Исаченко В. П. Теплопередача: учебник для вузов / В. П. Исаченко, В. А. Осипов, А. С. Сукомел. 4-е изд., перераб. и доп. Москва : Энергоатомиздат, 1981. 416 с.
13. Хзмяян Д. М. Теория горения и взрыва / Д. М. Хзмяян, Я. А. Каган. Москва : Изд-во Энергия, 1976.

Оглавление

1. ТОПЛИВО, МАТЕРИАЛЬНЫЙ БАЛАНС ПРОЦЕССОВ ГОРЕНИЯ, ЭНТАЛЬПИЯ ПРОДУКТОВ СГОРАНИЯ	3
1.1. Состав топлива	3
1.2. Теплота сгорания топлива	5
1.3. Основные свойства твердого топлива: влага, минеральные примеси и выход летучих веществ	8
1.3.1. Выход летучих веществ	11
1.4. Жидкое топливо	11
1.5. Газовое топливо	14
1.6. Теоретически необходимое количество воздуха	16
1.7. Объем продуктов сгорания	18
1.8. Энтальпия продуктов сгорания	21
1.9. Виды топочных устройств	23
1.10. Определение избытка воздуха	26
1.11. Примеры решения задач	28
2. ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ	32
2.1. Скорость химического реагирования	32
2.1.1. Закон действующих масс	33
2.1.2. Влияние давления на скорость реакции	34
2.1.3. Зависимость скорости реакции от состава смеси	35
2.2. Основы химического равновесия	37
2.3. Динамика выхода продуктов реакции	41
2.3.1. Зависимость концентрации продуктов реакции от времени	41
2.3.2. Обратимые реакции	43
2.4. Цепные реакции	44
2.4.1. Окисление азота	45
2.4.2. Цепное горение водорода	45
2.4.3. Стационарное и нестационарное протекание реакции	47
2.5. Окисление азота при горении	52

2.5.1. Количество окиси азота, образующееся при взрыве различных смесей при низком начальном давлении	52
2.5.2. Механизм реакции термического окисления азота	54
2.5.3. Образование оксидов азота при сжигании твердых топлив [6]	59
2.6. Примеры решения задач	62
3. ПРОЦЕССЫ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ	67
3.1. Процесс самовоспламенения, тепловой взрыв	67
3.1.1. Температура самовоспламенения газовой смеси	67
3.1.2. Цепная теория верхнего и нижнего пределов самовоспламенения	74
3.2. Изотермические и адиабатные химические превращения	75
3.2.1. Температура и концентрации реагирующих веществ	75
3.2.2. Период индукции при адиабатных условиях	77
3.3. Распространение пламени	80
3.3.1. Скорость нормального распространения пламени	80
3.3.2. Пределы воспламенения	84
3.4. Определение кинетических констант горения	85
3.5. Примеры решения задач	88
4. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА И ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ГАЗА	91
4.1. Основные реакции конверсии метана	91
4.2. Расчет равновесного состава [9]	95
4.3. Паровая конверсия природного газа на предприятии «Метафракс»	97
4.3.1. Тепловой расчет трубчатой печи	100
4.3.2. Тепловой баланс трубчатой печи	102
5. ГОРЕНИЕ ТВЕРДЫХ ТОПЛИВ	105
5.1. Основы кинетики горения углерода	105
5.1.1. Основные химические реакции горения углерода	106
5.1.2. Теория гетерогенного горения углерода	107
5.1.3. Роль вторичного реагирования	110
5.1.4. Время выгорания частицы углерода	112
5.2. Температура горящей частицы углерода	113
5.3. Моделирование слоевого сжигания угля	116
5.4. Горение угольной пыли в факеле	122
5.5. Прогрев частиц топлива и динамика термического разложения	128
5.5.1. Прогрев частицы	128
5.5.2. Выход летучих веществ	129
5.6. Свойства угольной пыли	130
5.6.1. Тонкость помола и зерновая характеристика угольной пыли	130
5.7. Примеры решения задач	132
ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ	138
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	144

Учебное издание

Мунц Владимир Александрович
Павлюк Елена Юрьевна

ГОРЕНИЕ И ГАЗИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ТОПЛИВ

Редактор *Н.П. Кубыщенко*
Верстка *Е. В. Ровнушкиной*

Подписано в печать 28.06.2019. Формат 70×100 1/16.
Бумага писчая. Цифровая печать. Усл. печ. л. 11,9.
Уч.-изд. л. 7,5. Тираж 40 экз. Заказ 127.

Издательство Уральского университета
Редакционно-издательский отдел ИПЦ УрФУ
620049, Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 5
Тел.: 8 (343) 375-48-25, 375-46-85, 374-19-41
E-mail: rio@urfu.ru

Отпечатано в Издательско-полиграфическом центре УрФУ
620083, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4
Тел.: 8 (343) 358-93-06, 350-58-20, 350-90-13
Факс: 8 (343) 358-93-06
<http://print.urfu.ru>



МУНЦ ВЛАДИМИР АЛЕКСАНДРОВИЧ

Доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Теплоэнергетика и теплотехника» УрФУ. Почетный работник высшей школы.

Область научных интересов: сжигание твердых топлив и горючих отходов в кипящем и циркулирующем кипящем слое, глубокое охлаждение продуктов сгорания.

Опубликовано более 250 печатных работ.



ПАВЛЮК ЕЛЕНА ЮРЬЕВНА

Кандидат технических наук, доцент кафедры «Теплоэнергетика и теплотехника» УрФУ.

Область научных интересов: автоматизация теплоэнергетических установок, котельные установки и парогенераторы, переходные процессы в кипящем слое, сжигание различных топлив в топках с циркуляционным кипящим слоем.

Опубликовано более 15 печатных работ.